Bordeaux 1970

N° d'Ordre : 2

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 4650

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MADELEINE LERE-PORTE
LICENCIÉE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Contribution à l'étude de la surfusion de l'eau lourde

Soutenue le 20 Juillet 1970 devant la Commission d'examen :

Président : M. C. LAFARGUE, Professeur

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, Membre correspondant de l'Institut

M. Y. DOUCET, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille

M. L. BABIN, Maître de Conférences

- 1970 -

N° d'Ordre : 2

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 4650

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MADELEINE LERE-PORTE

LICENCIÉE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Contribution à l'étude de la surfusion de l'eau lourde

Soutenue le 20 Juillet 1970 devant la Commission d'examen :

Président : M. C. LAFARGUE, Professeur

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, Membre correspondant de l'Institut

M. Y. DOUCET, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille

M. L. BABIN, Maître de Conférences

- 1970 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES DE PAU

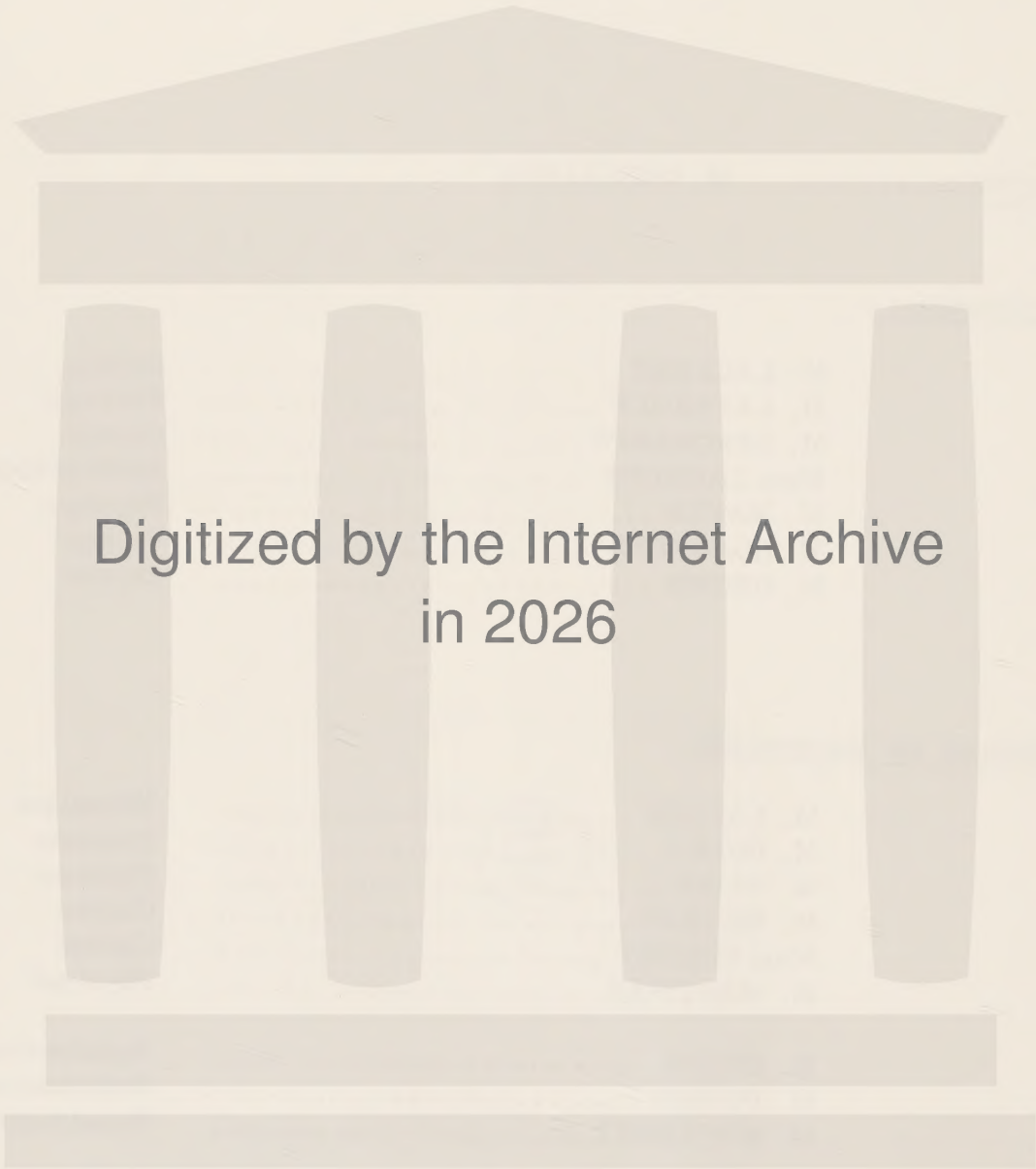
Doyen ..... M. DESCHAMPS

Professeurs :

M. LAURENT	Chimie
M. LAFARGUE	Physique
M. DESCHAMPS	Chimie
Mme LAURENT	Mathématiques
M. MAYER	Physique
M. BONASTRE	Chimie
M. GROMB	Chimie

Maîtres de Conférences :

M. LACAZE	Mécanique
M. DUPUY	Physique
M. BABIN	Physique
M. METRAS	Chimie
Mme POQUET	Chimie
M. MARTINEZ	Physique
M. GENET	Mathématiques
M. PUPION	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547320_0022

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur C. LAFARGUE

A MES PARENTS

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Physique à la Faculté des Sciences de PAU sous la Direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de cette étude.

Je prie Monsieur le Professeur PACAULT, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, ainsi que Monsieur le Professeur Y. DOUCET et Monsieur L. BABIN, Maître de Conférences, qui m'ont fait le grand honneur de venir juger mon travail, d'agréer l'expression de ma vive reconnaissance.

Il m'est particulièrement agréable de remercier ici MM. J. DUBOIS, G. LOUDET, J. DUMAS et C. SAUBADE, pour leur précieuse collaboration.

Je tiens enfin à remercier tout le personnel du C.N.R.S. , du Laboratoire et du Secrétariat de Physique, pour leur aide efficace et leur dévouement.

S O M M A I R E

INTRODUCTION - POSITION DU PROBLEME ..... p. 3

CHAPITRE I - ETUDE DE LA SURFUSION DE L'EAU LOURDE.

1 . Position du problème ..... p. 9

2 . Technique expérimentale ..... p. 10

3 . Résultats expérimentaux ..... p. 15

4 . Conclusions ..... p. 19

CHAPITRE II - ETUDE DE LA SURFUSION DES BINAIRES $H_2O - D_2O$ et $KCl - D_2O$.

1 . Objet de cette étude ..... p. 23

2 . Technique expérimentale ..... p. 24

3 . Résultats expérimentaux ..... p. 25

4 . Analyse des résultats expérimentaux ..... p. 30

5 . Conclusions ..... p. 38

CHAPITRE III - ETUDE PAR CONDUCTIMETRIE ET PAR REFRACTOMETRIE DU BINAIRE $KCl - D_2O$.

1 . Objet de cette étude ..... p. 41

2 . Etude par conductimétrie du binaire $KCl - D_2O$ soumis à un refroidissement progressif ..... p. 43

3 . Etude par réfractométrie du binaire $KCl - D_2O$ ..... p. 51

4 . Analyse théorique des résultats obtenus ..... p. 61

5 . Conclusions ..... p. 75

CONCLUSIONS GENERALES ..... p. 79

BIBLIOGRAPHIE ..... p. 81

TABLEAUX DE RESULTATS ..... p. 87

INTRODUCTION

I N T R O D U C T I O N

Le présent travail est consacré à l'étude de la surfusion de l'eau lourde.

Si l'on excepte quelques expériences effectuées par L. STARONKA (1939) et F. FEHER (1939) sur la surfusion de mélanges d'eau ordinaire et d'eau lourde, il ne semble pas que cette étude ait retenu jusqu'ici l'attention des chercheurs.

De très nombreux travaux ont été consacrés, par contre, à l'étude de la surfusion de l'eau ordinaire. Nous ne les rapporterons pas ici. On en trouvera une analyse critique dans des travaux antérieurs (C. LAFARGUE, 1952 et L. BABIN , 1966) . Nous nous bornerons, dans cette introduction,à rappeler les résultats qui nous ont permis de fixer un cadre précis à ce travail.

Etudiant le comportement de gouttes d'eau de quelques microns à quelques millimètres de diamètre, C. LAFARGUE (1952) montre que la rupture spontanée de la surfusion se produit entre :

- une température limite inférieure , de l'ordre de -40, 2°C , que l'on observe pour des gouttes de quelques microns de diamètre.

- une température critique supérieure T_c , généralement comprise entre -10°C et -18°C qui dépend de la nature de l'eau utilisée. Pour des eaux de distribution urbaine, permutée ou bidistillée (dans l'air), T_c est de l'ordre de -14°C. On observe cette température limite aussi bien pour des gouttes de plus de 500 microns de diamètre que pour des volumes d'eau de quelques centimètres cubes, voire de l'ordre du litre (moyennant toutefois certaines précautions).

Entre -40, 2°C et la température critique T_c , la rupture de la surfusion se produit au voisinage de seuils plus probables de congélation formant

une suite discontinue :

-40, 2°C -32, 7°C -27, 2°C -24°C -20, 2°C -18, 2°C -14°C

La température de congélation d'une goutte est, d'une manière générale, d'autant plus basse que son diamètre a une valeur plus faible.

On constate que les degrés de surfusion $\Delta T = T_o - T$ (T_o : température de fusion de la glace ; T : température de congélation) relatifs aux différents seuils plus probables de congélation sont inversement proportionnels à n = 4 , 5 , 6 , 7 , 8 et 9 .

C. LAFARGUE (1952) propose une interprétation de ces résultats basée sur la thermodynamique des surfaces, la théorie des fluctuations et les propriétés structurales du liquide : des germes de glace, de l'ordre de quelques Angströms, préexisteraient en quelque sorte au sein du liquide, conséquence directe de l'ordre à faible portée révélé par les figures de diffraction des rayons X . Leurs dimensions variant de façon discontinue, il en serait de même des températures auxquelles ils sont susceptibles d'amorcer le changement d'état.

C. LAFARGUE montre en outre théoriquement que l'on peut prévoir, pour des solutions salines aqueuses, l'existence de courbes d'hypercongélation associées aux différents seuils de congélation de l'eau pure, qui précisent les conditions dans lesquelles se produit la cessation de l'état de surfusion. Il détermine expérimentalement la courbe d'hypercongélation limite associée au seuil -14°C de l'eau pure, pour différentes solutions salines.

L. BABIN (1966) et P. XANS (1970) vérifient l'existence de courbes d'hypercongélation limites associées aux seuils -14°C et -40, 2°C de l'eau pure. M. SAVOIGNAC et D. CLAUSSE (1968) déterminent le réseau complet des courbes d'hypercongélation associées aux différents seuils plus probables de congélation de l'eau, pour des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium.

D'autres travaux effectués au laboratoire montrent par ailleurs que les résultats relatifs à la surfusion de l'eau et des solutions salines aqueuses (existence d'une suite quantifiée de seuils plus probables de congélation, influence des dimensions de la phase liquide, existence de courbes d'hypercongélation , ...) peuvent être étendus à des métaux liquides tels que le mercure (P. MONGE , 1968) , le binaire mercure-indium (F. HARRAN, 1967 - P. MONGE, 1968) , le bismuth et l'étain (J. ARMAN, 1968).

L'étude de la surfusion de l'eau lourde présentait une importance particulière pour deux raisons : D'une part, il était intéressant de comparer le comportement de deux liquides tels que H_2O et D_2O présentant de grandes analogies de structure et possédant des propriétés physiques voisines. D'autre part des travaux effectués au laboratoire sur les propriétés diélectriques des émulsions d'eau surfondue ou de glace obtenue par voie irréversible (en basses fréquences et dans la bande X) avaient conduit à substituer des deutons aux protons et à étudier des émulsions d'eau lourde surfondue ou de glace lourde obtenue par voie irréversible. La connaissance exacte des conditions de rupture de surfusion de l'eau lourde était par suite nécessaire.

Nous avons arrêté le plan de ce travail en prenant pour guide les résultats que nous venons de rappeler dans cette introduction.

Dans un premier chapitre, nous étudions la surfusion de l'eau lourde. Nous nous sommes attachés à déterminer les températures plus probables de congélation, afin de pouvoir effectuer une confrontation entre le comportement de l'eau lourde et de l'eau ordinaire.

Le second chapitre est relatif à l'étude de la surfusion des binaires $H_2O - D_2O$ et $KCl - D_2O$. L'étude du premier binaire s'imposait, en raison des travaux de L. STARONKA (1939) et de F. FEHER (1939) semblant indiquer une différence de comportement de ce binaire et de l'eau ordinaire. Quant au binaire $KCl - D_2O$, il était intéressant de confronter son comportement à celui du binaire $KCl - H_2O$ précédemment étudié par L. BABIN (1966). Pour les deux binaires considérés, nous nous sommes bornés à montrer l'existence de courbes d'hypercongélation limites associées aux seuils limites de rupture de surfusion de l'eau lourde.

Nous avons consacré le troisième chapitre de notre travail à l'étude, par conductimétrie et par réfractométrie, du comportement du binaire $KCl - D_2O$ au cours d'un refroidissement. Les techniques mises en oeuvre pour étudier la rupture de la surfusion ne permettent, en effet, de mettre en évidence aucun autre phénomène que le changement d'état du premier ordre. Or, il est permis de se demander si des changements de structure du liquide ou des phénomènes de précristallisation ne précèdent pas la rupture de la surfusion. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'existence de véritables transitions à l'état liquide, révélant l'existence de phénomènes coopératifs précédant - et préparant - la congélation de la solution.

Le plan de notre travail sera donc le suivant :

I - Etude de la surfusion de l'eau lourde.

II - Etude de la surfusion des binaires $H_2O - D_2O$ et $KCl - D_2O$.

III - Etude par conductimétrie et par réfractométrie du binaire $KCl - D_2O$.

IV - Conclusions générales.

- CHAPITRE I -

ETUDE DE LA SURFUSION DE L'EAU LOURDE

---

1. POSITION DU PROBLEME.

L'étude de la surfusion de l'eau par C. LAFARGUE (1952) avait été effectuée en expérimentant sur des gouttes isolées de quelques microns à quelques millimètres de diamètre, puis en effectuant un dépouillement statistique de l'ensemble des résultats obtenus.

Les seuils plus probables de congélation mis en évidence par cette méthode ont été retrouvés au laboratoire par C. BONED (1967) en expérimentant sur des dispersions de gouttes d'eau au sein d'un support inerte.

Il est relativement facile d'obtenir des émulsions d'eau de différentes granulométries et à répartition dimensionnelle des gouttes plus ou moins sélective . Leur comportement, au cours d'un refroidissement, peut être suivi par analyse thermique différentielle ou par analyse d'impédance en basses fréquences (1 à 50 KHz) ou dans la bande des 3 cm. On détecte sans difficulté la rupture de la surfusion. Cette méthode permet d'obtenir directement une information statistique sur le comportement d'une importante population de gouttes (de l'ordre de plusieurs millions). Elle a été utilisée avec succès par P. MONGE (1968) pour étudier la surfusion du mercure puis par J. ARMAN (1968) pour étudier celle du bismuth et de l'étain.

C'est par cette même méthode que nous nous sommes proposés d'étudier la surfusion de l'eau lourde. Nous avons toutefois vérifié, en expérimentant sur des volumes de l'ordre de 2 centimètres cubes, que la température de congélation la plus élevée que l'on observe représente -comme pour l'eau- une température critique supérieure qui limite le domaine à l'intérieur duquel la rupture de la surfusion se produit.

2 . TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Nous avons expérimenté sur de l'eau lourde à 99, 95 % , qui nous a été fournie par le Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Comme support émulsionnant nous avons utilisé des mélanges d'huiles de silicone de différentes viscosités (200 , 30. 000 et 60. 000 Centistokes). Toutefois, quelques expériences ont été effectuées en remplaçant les huiles de silicone par un mélange de lanoline (25 % en poids) et d'huile de vaseline (75 %).

A - ETUDE DE LA SURFUSION D'EMULSIONS.

α) PREPARATION DES EMULSIONS.

On disperse une certaine quantité d'eau lourde au sein du support émulsionnant à l'aide d'un homogénéiseur dont la vitesse de rotation du couteau peut atteindre 45. 000 tours/minute. La durée du mixage est de l'ordre de 1 à 10 minutes.

En modifiant différents paramètres (constituants du support émulsionnant, teneur en eau lourde de l'émulsion, durée de mixage, . . .) on peut obtenir des émulsions de granulométries différentes.

Nos expériences ont porté :

- sur des émulsions dans des mélanges d'huiles de silicone, la teneur en eau lourde (pourcentage pondéral) allant de 8 à 33 % (350 expériences environ).

- sur des émulsions dans le mélange lanoline-huile de vaseline, le

pourcentage en eau lourde allant de 1 à 23 % (30 expériences environ).

- sur des émulsions dans le mélange lanoline-huile de vaseline, à très forte teneur en eau lourde (de l'ordre de 80 %). La réalisation de telles émulsions met en oeuvre une technique particulière. On soumet une émulsion à 20 % à une centrifugation à 20.000 tours/minute (33.000 g.), pendant deux heures. Il se produit une séparation d'une partie de l'émulsionnant, l'émulsion étant considérablement enrichie en eau lourde.

β) REFROIDISSEMENT DE L'EMULSION.

L'émulsion est introduite au sein de la cellule de mesure. Cette dernière est elle-même placée à l'intérieur d'une enceinte isolée thermiquement du milieu extérieur.

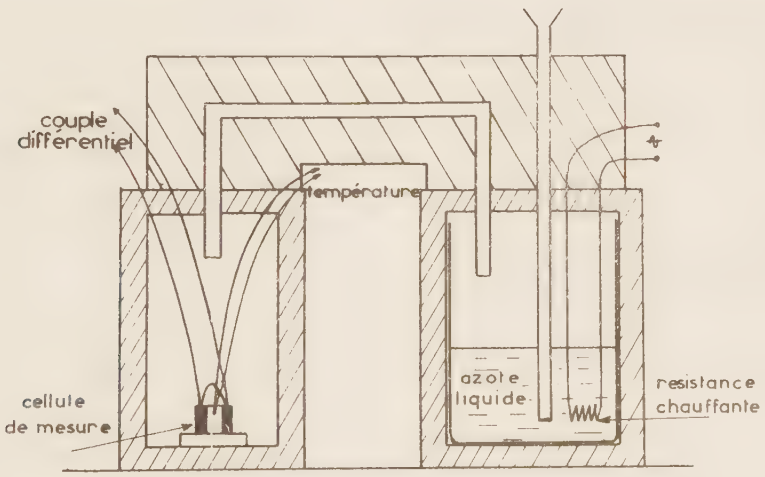


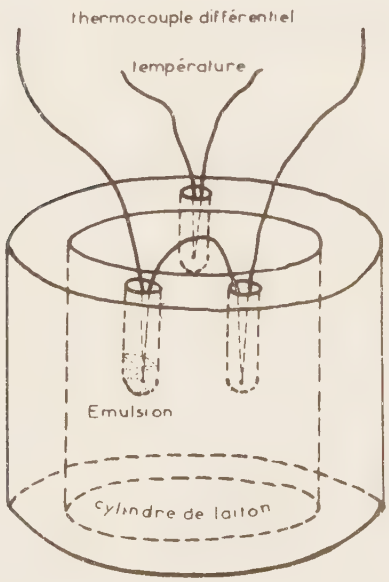
FIGURE 1

La cellule est refroidie à l'aide d'un courant d'azote gazeux à basse température. Ce courant d'azote est fourni par un générateur constitué par une boîte isolante en klégécell renfermant de l'azote liquide (Figure 1). Une résistance électrique, de l'ordre de 1.000 ohms, plongeant dans l'azote liquide et alimentée sous une tension pouvant varier entre 0 et 220 Volts grâce à un rototransformateur, permet de faire varier le débit d'azote gazeux et d'obtenir un refroidissement régulier de la cellule. La vitesse de refroidissement adoptée pour ces expériences a été de l'ordre de 2° C/minute.

γ) CELLULE DE MESURE .

Le changement d'état est détecté par analyse thermique différentielle.

La cellule de mesure (Figure 2) est constituée par un anneau cylindrique en laiton, de 5 cm de diamètre, 3 cm de hauteur, dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,5 cm.



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

FIGURE 2

Elle comporte trois cavités percées dans l'épaisseur de l'anneau, parallèlement à son axe, de 1,5 cm de profondeur et de 0,3 cm de diamètre.

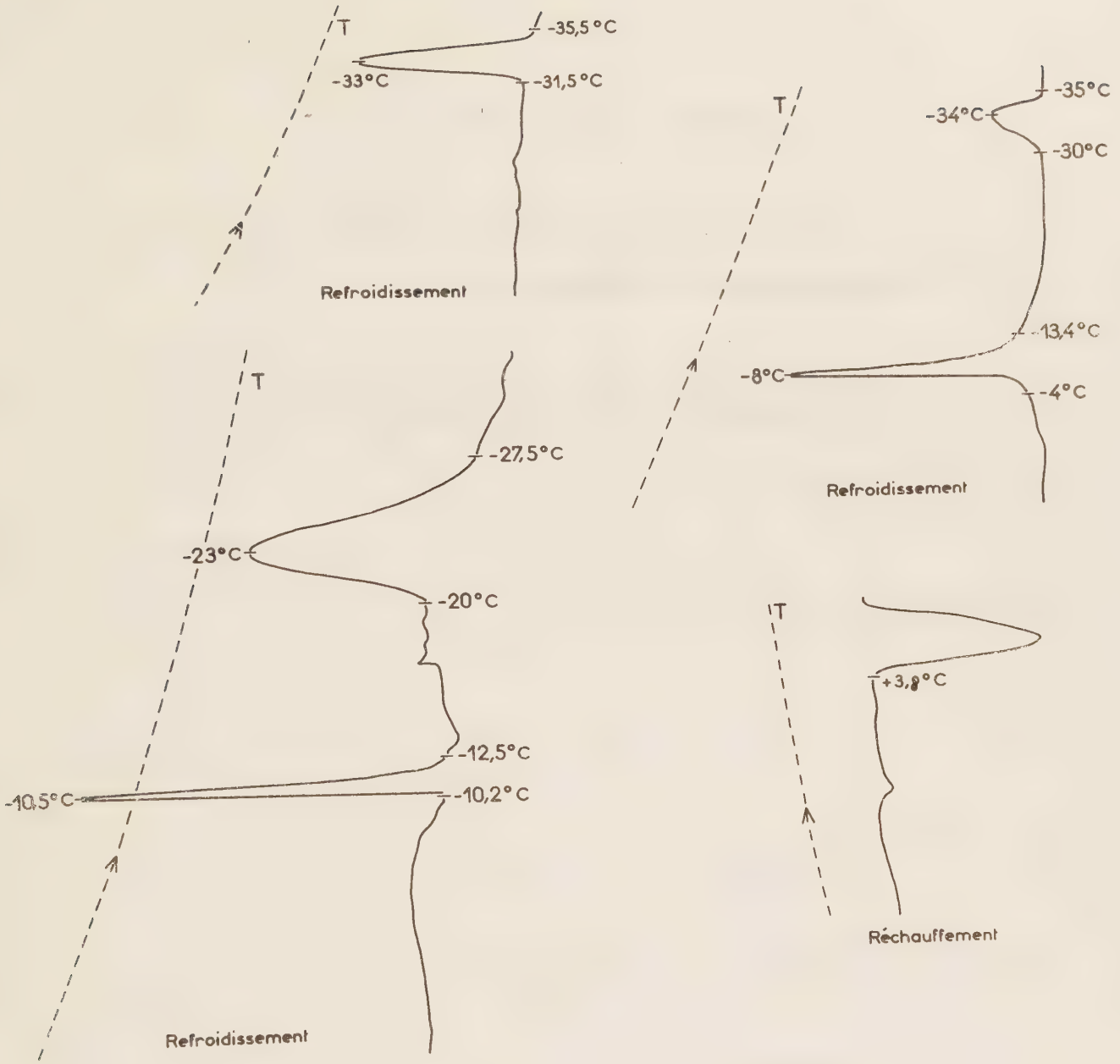
L'émulsion est introduite dans l'une des cavités.

Un premier thermocouple (Chromel-Constantan), préalablement étalonné, dont l'une des soudures plonge dans la glace fondante et l'autre dans une des cavités ne renfermant pas l'émulsion, permet de repérer la température de la cellule.

Un second thermocouple, identique au précédent, dont l'une des soudures est introduite dans l'émulsion, l'autre dans la dernière cavité de la cellule, permet de déterminer le gradient de température qui existe, à chaque instant, entre l'émulsion et la cellule.

Les indications des deux thermocouples sont enregistrées à l'aide d'un analyseur thermique différentiel à deux voies muni d'une boîte de commutation (Type Micrograph Kipp Zonen).

La congélation des gouttes de l'émulsion se traduit par un ou plusieurs pics caractéristiques sur les thermogrammes (Figures 3).



FIGURES 3

L'étude du comportement de l'émulsion au réchauffement (après congélation de celle-ci, bien entendu) permet, par repérage du pic de fusion (Figures 3) , de vérifier les indications de l'appareillage utilisé.

B - ETUDE DE LA SURFUSION DE VOLUMES DE 2 cm^3 .

L'eau lourde est introduite par aspiration sous vide à la température ambiante dans des ampoules de verre de 2 centimètres cubes de volume, que l'on scelle ensuite à la flamme.

Les ampoules, fixées sur un support animé d'un mouvement de bascule, plongent dans un bain d'alcool refroidi, à raison de 0,5°C/minute environ, à l'aide d'un thermostat à circulation permettant d'atteindre -50°C. La congélation de l'eau lourde contenue dans les ampoules est détectée visuellement. Les températures de congélation sont déterminées à $\pm$ 0,5°C près.

En prenant certaines précautions, les ampoules peuvent être soumises à plusieurs cycles de refroidissement et réchauffement successifs sans que leur comportement soit altéré.

3 . RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A - RESULTATS RELATIFS A LA SURFUSION D'EMULSIONS.

α) EMULSIONS D'EAU LOURDE DANS DES HUILES DE SILICONE

(pourcentage en eau lourde : 8 à 33%).

On observe, suivant les cas, un, deux ou même trois pics de congélation pour une même émulsion.

Les résultats relatifs à 349 expériences sont rapportés dans le tableau I . Pour chaque expérience, nous indiquons :

- son numéro de référence.

- les températures plus probables de congélation observées (correspondant aux maxima des pics d'analyse thermique différentielle).

Le nombre élevé de résultats expérimentaux (458) permet d'en effectuer un dépouillement statistique.

Dans ce but, nous avons calculé les valeurs de :

$$P = \frac{1}{N_t} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta T}$$

ΔN représentant le nombre de températures de congélation observées dans l'intervalle de températures T , $T + \Delta T$, N_t le nombre total d'observations ($N_t = 458$). ΔT a été pris égal à $-1°C$, compte tenu de la précision de nos expériences.

Les valeurs de P sont consignées dans le tableau II .

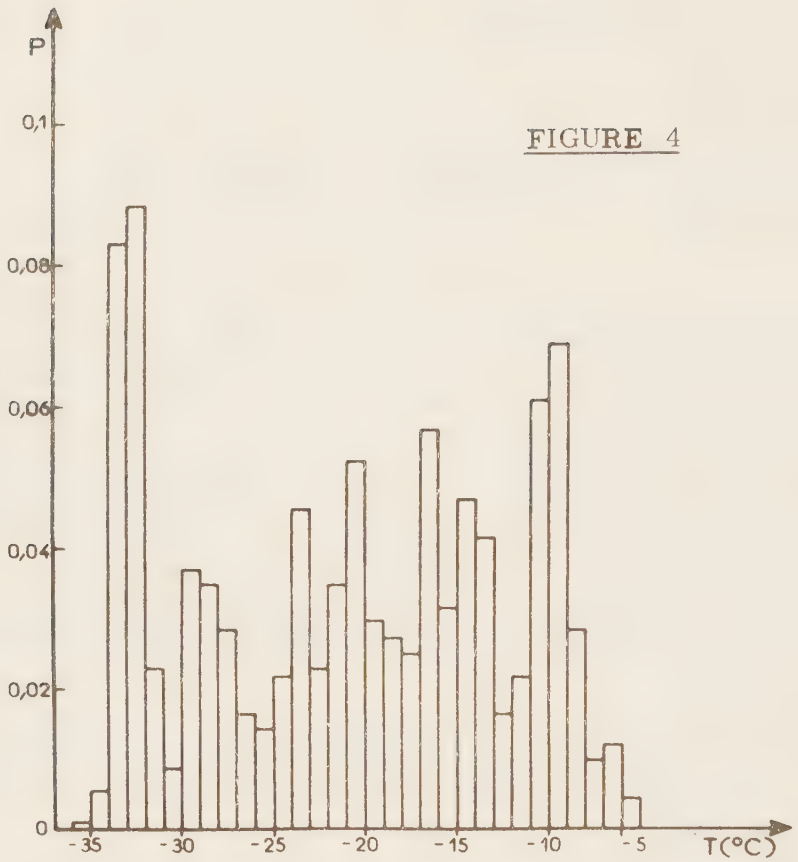


FIGURE 4

Le diagramme obtenu en portant en abscisses les intervalles de températures et en ordonnées les valeurs correspondantes de P (Figure 4) montre nettement l'existence de seuils plus probables de congélation vers :

-33°C -29°C -23,5°C -20,5°C -16,5°C -14,2°C et -9,8°C

β) EMULSIONS DANS LE MELANGE LANOLINE - HUILE DE VASELINE à très forte teneur en eau lourde (de l'ordre de 80 %).

L'expérience montre que, pour de telles émulsions, on observe toujours les deux températures limites de -34,5°C et -9,8°C .

Les thermogrammes montrent, en outre, que les pics de

congélation sont d'importances très inégales, le pic relatif au seuil de -9,8°C étant de loin le plus marqué.

γ) EMULSIONS D'EAU LOURDE DANS LE MELANGE LANOLINE - HUILE DE VASELINE (teneur en eau lourde : 1 à 23 %).

On retrouve les mêmes températures plus probables de congélation que pour les émulsions dans des huiles de silicone. Toutefois, le seuil limite le plus bas est légèrement différent et dépend de la teneur en eau lourde de l'émulsion.

Pour des émulsions à 10 % , il est situé vers -34,5°C et pour des émulsions à 1 % vers -36°C. Il est intéressant de noter que,dans ce dernier cas, la répartition granulométrique des gouttes de l'émulsion est très sélective. Le diamètre des gouttes le plus probable est de l'ordre de quelques microns.

B - RESULTATS RELATIFS A LA SURFUSION DE VOLUMES DE 2 CENTIMETRES CUBES.

Les différents échantillons d'eau lourde (83 au total) ont été soumis à trois cycles de refroidissement et réchauffement successifs (intervalle de températures balayé : +10°C à -12°C environ).

Les températures de congélation observées pour chaque échantillon et chaque cycle sont consignées dans le tableau III .

On constate, en général, un très bon accord entre les températures de congélation observées, pour un même échantillon, pour chacun des trois cycles.

Le nombre élevé de résultats (249) permet d'en effectuer un dépouillement statistique.

Nous donnons, dans le tableau IV , les valeurs de :

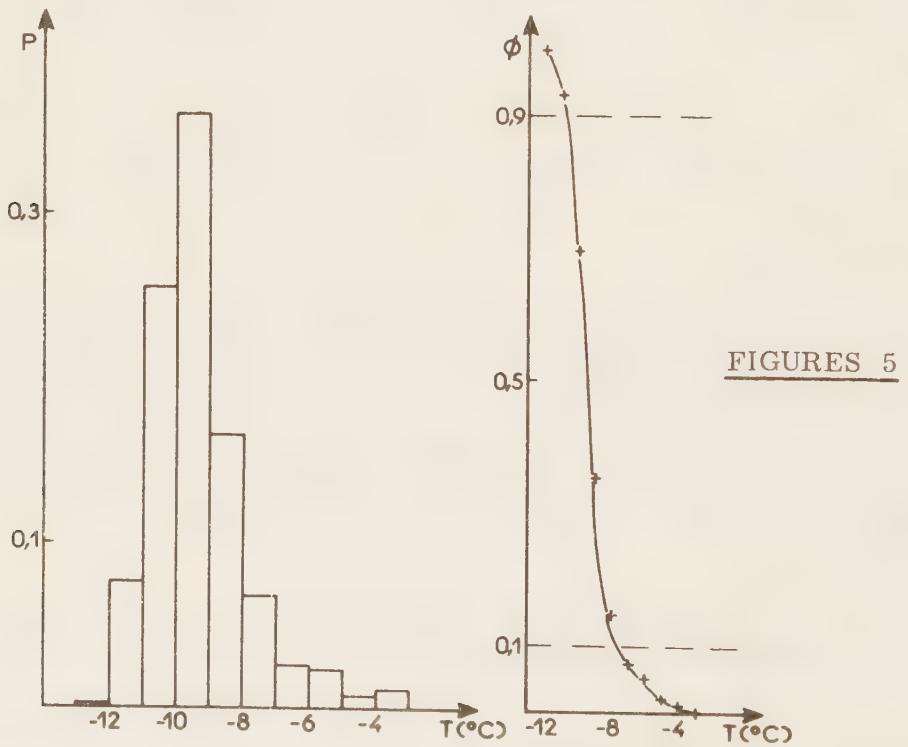
$$P = \frac{1}{N_t} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta T} \qquad (N_t = 249)$$

ΔN représentant le nombre de congélations observées dans l'intervalle T , $T + \Delta T$ ($\Delta T = -1°C$) ainsi que celles du quotient

$$\emptyset = \frac{N}{N_t}$$

N désignant le nombre total d'échantillons ayant congelé aux températures supérieures à T .

On en a déduit les courbes de variations de P et de $\emptyset$ en fonction de T (Figures 5).



FIGURES 5

La première de ces courbes met en évidence un seuil plus probable de congélation vers $-9,8°C$. La courbe intégrale $\emptyset$ (T) montre - si l'on élimine 10 % des températures les plus basses ou les plus élevées - que 80 % des congélations se produisent entre $-7,4°C$ et $-10,8°C$.

4 . CONCLUSIONS .

L'étude de la surfusion d'émulsions d'eau lourde de granulométries différentes montre que la congélation se produit entre deux températures limites :

- une température limite inférieure, de l'ordre de -36°C, que l'on observe pour des gouttes de quelques microns de diamètre.

- une température limite supérieure, de l'ordre de -9, 8°C, que l'on retrouve en étudiant la surfusion de volumes d'eau lourde de quelques centimètres cubes.

Entre ces deux températures limites, la rupture de la surfusion se produit au voisinage des seuils plus probables de congélation suivants :

-29°C -23, 5°C -20, 5°C -16, 5°C -14, 2°C

Les degrés de surfusion correspondants $\Delta T = T_o - T$ (T_o : température de fusion de la glace lourde ; T : température de rupture de la surfusion) sont donc :

39, 8°C 32, 8°C 27, 3°C 24, 3°C 20, 3°C 18°C 13, 6°C

On constate qu'ils sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à ceux qui avaient été donnés par C. LAFARGUE (1952) pour l'eau ordinaire :

40, 2°C 32, 7°C 27, 2°C 24°C 20, 2°C 18, 2°C 14°C

et qui avaient été retrouvés par C. BONED (1967) par une méthode différente :

38, 5°C 33°C 27, 2°C 23, 7°C 20, 5°C 18, 2°C 14°C

On voit, en outre, que les valeurs de ΔT relatives à l'eau lourde sont inversement proportionnelles à $n = 4, 5, 6, 7, 8$ et 9. Le produit $n \Delta T$ prend, en effet, pour les différents seuils les valeurs :

159 164 164 170 162 162

dont la moyenne est 163 . Le produit $n\Delta T$ est constant à mieux que 5 % près.

Nous voyons, en conclusion, que l'hypothèse d'une nucléation hétérogène est à exclure, car il est peu probable que les eaux utilisées (eau lourde, eaux de distribution urbaine, permutée ou bidistillée) contiennent les mêmes particules étrangères nucléantes.

Par ailleurs, la théorie des nucléations homogènes de D. TURNBULL et J. C. FISHER (1949) ne permet pas non plus d'expliquer nos résultats expérimentaux.

Par contre, la théorie des seuils proposée par C. LAFARGUE (1952) et basée sur les propriétés structurales des liquides permet de donner une explication cohérente de l'ensemble de nos résultats. Cette conclusion est renforcée par le fait que la théorie des seuils ait pu être vérifiée au laboratoire pour des liquides aussi différents que le mercure (P. MONGE, 1968) , le bismuth et l'étain (J. ARMAN et P. MONGE, 1968 et résultats à publier).

- CHAPITRE II -

ETUDE DE LA SURFUSION DES BINAIRES $H_2O - D_2O$ ET $KCl - D_2O$

1. OBJET DE CETTE ETUDE.

Nous venons de montrer que la rupture de la surfusion de l'eau lourde obéit aux mêmes lois que celle de l'eau ordinaire.

Or, des travaux de L. STARONKA (1939) et de F. FEHER (1939) semblent indiquer que des mélanges d'eau ordinaire et d'eau lourde auraient un comportement différent de celui de l'eau ordinaire. Les expériences de ces auteurs consistaient à déterminer, pour un mélange de concentration donnée, le temps pendant lequel le liquide pouvait être maintenu en surfusion à température fixe. Parallèlement, des essais étaient effectués sur des échantillons d'eau ordinaire placés dans les mêmes conditions. Le maintien à l'état de surfusion était plus difficile pour des mélanges de concentrations en eau de 0,01 % et 55 % que pour l'eau pure. Par contre, pour des teneurs élevées en eau (99,99 % , 99,90 % et 90 %) L. STARONKA et F. FEHER observaient l'effet contraire.

Ces conclusions nous ont paru sujettes à caution. Pour nous en assurer, nous nous sommes proposés d'étudier la surfusion du binaire H_2O - D_2O ,en nous restreignant aux cas limites de volumes de quelques microns cubes et de quelques centimètres cubes. Cette étude s'avérait d'autant plus nécessaire que les échantillons d'eau lourde dont nous disposions contenaient des traces d'eau ordinaire (0,05 % environ).

Nous avons vu, par ailleurs, que l'étude de la surfusion des solutions salines aqueuses permet de mettre en évidence l'existence de courbes d'hypercongélation associées aux seuils plus probables de congélation de l'eau pure.

Il nous a paru intéressant d'examiner si ces résultats pouvaient être étendus à des solutions dans l'eau lourde. Dans ce but, nous avons étudié la surfusion du binaire KCl -D_2O en nous restreignant, comme pour le binaire H_2O - D_2O , aux cas limites de volumes de quelques microns cubes et de quelques centimètres cubes.

2 . TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Pour préparer les binaires, nous avons utilisé de l'eau lourde à 99, 95 % , de l'eau permutée et du chlorure de potassium pur pour analyses.

Les solutions de KCl dans D_2O sont préparées par pesée. Leurs concentrations sont ensuite vérifiées par dosage volumétrique au nitrate d'argent en présence de chromate de potassium : elles sont connues à mieux que $\pm$ 0, 2 % près.

Les limites de surfusion sont déterminées en expérimentant :

- soit sur des émulsions dans des huiles de silicone, le pourcentage en poids de phase liquide dispersée étant de 7 % environ. L'étude, par analyse thermique, de telles émulsions fournit un seul pic de congélation correspondant à la température limite inférieure de rupture de la surfusion.

- soit sur des volumes de solution de 2 cm^3 . On obtient ainsi la température critique supérieure de congélation.

Ces précisions données, les techniques expérimentales mises en oeuvre sont identiques à celles que nous avons décrites en (I , 2)

Notons toutefois que l'étude, par analyse thermique différentielle, des émulsions a été effectuée non seulement au refroidissement mais aussi au réchauffement (après congélation du binaire bien entendu). Cela nous a permis de vérifier les courbes d'équilibre relatives aux diagrammes de phases des binaires.

3 . RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A - RESULTATS CONCERNANT LA SURFUSION DU BINAIRE H_2O - D_2O .

Les expériences ont porté sur des concentrations en eau g = 0 , 30 , 60 et 100 % (pourcentages en poids).

α) RESULTATS RELATIFS AUX EMULSIONS.

Les résultats relatifs aux émulsions sont rapportés dans le tableau V .

On constate que la dispersion des valeurs expérimentales est très faible, ce qui justifie le calcul des températures moyennes de congélation que nous avons effectué.

β) RESULTATS RELATIFS A DES VOLUMES DE 2 cm^3.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux VI .

Pour chaque concentration, le nombre d'expériences effectuées est suffisamment élevé (200 environ), pour que l'on puisse effectuer un dépouillement statistique des valeurs trouvées (Tableaux VII).

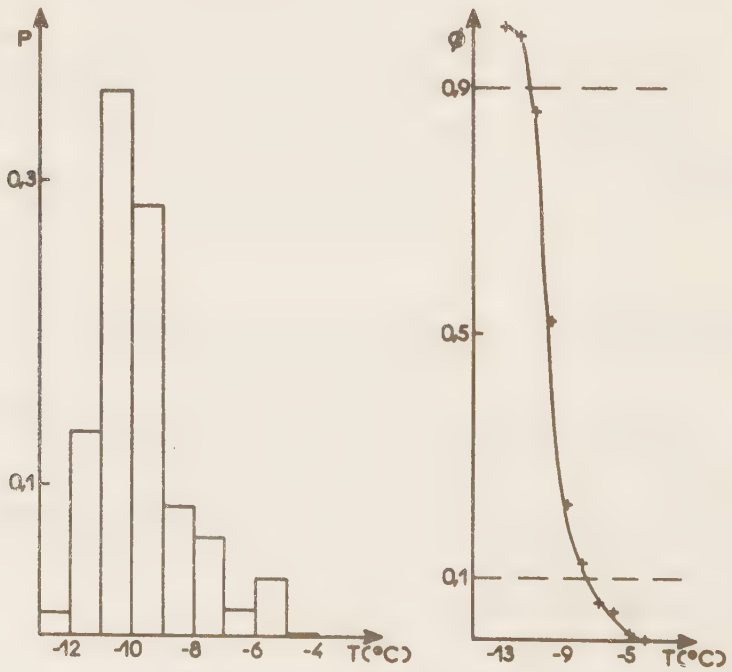
Les courbes donnant les variations de :

$$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T} \qquad \emptyset = \frac{N}{N_t}$$

en fonction de T ont été tracées pour chaque concentration. On en a déduit les températures plus probables de congélation qui sont consignées dans le tableau ci-dessous, ainsi que les intervalles de températures groupant 80 % des congélations.

Pourcentage en eau dans le binaire (en poids)	Température plus probable de congélation (°C)	Intervalle de températures groupant 80 % des congélations (°C)	
0	- 8,8	- 6,9	- 9,5
30	-10,2	- 7,6	-11,1
50	-10,5	- 6,5	-10,5
60	-11,2	-10,3	-12,3
100	-13,2	-12,5	-14,4

Nous donnons, à titre indicatif, les courbes représentant les variations de P et de $\emptyset$ en fonction de la température, pour une teneur en eau ordinaire de 30 % (Figures 6).



FIGURES 6

On constate qu'elles ont la même allure que pour l'eau lourde (Figures 5).

γ) INFLUENCE D'UN VIEILLISSEMENT DU BINAIRE.

Les échantillons de 2 cm^3 ont été soigneusement conservés et leur étude a été reprise deux ans plus tard.

Les nouvelles températures de congélation observées sont rapportées dans les tableaux VIII . Leur dépouillement statistique figure dans les tableaux IX .

L'analyse des courbes P(T) et Ø(T) fournit les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Pourcentage en eau dans le binaire (en poids)	Température plus probable de congélation (°C)	Intervalle de températures groupant 80 % des congélations (°C)	
0	- 8,2	- 5,9	- 9,6
30	- 6,5	- 5	- 8,5
50	-11	- 9	-11,6
60	-12,5	-10,5	-13,3
100	-13,2	-12	-14

Pour D_2O ou H_2O purs, on n'observe qu'un faible déplacement de la température plus probable de congélation au cours du temps. Par contre, celle-ci passe de -10,2°C à -6,5°C pour des teneurs en eau ordinaire de 30 % , ce qui correspond à une diminution de la capacité de surfusion du binaire. Pour des teneurs en eau de 60 %, on observe l'effet inverse : la température plus probable de congélation, initialement de -11,2°C, est de l'ordre de -12,5°C après un vieillissement de deux ans, ce qui correspond à un accroissement du taux de surfusion.

B - RESULTATS CONCERNANT LA SURFUSION DU BINAIRE KCl - D_2O.

α) RESULTATS RELATIFS AUX EMULSIONS.

Les résultats relatifs à la surfusion d'émulsions du binaire KCl - D_2O sont rapportés dans le tableau X . Ils sont relatifs à dix concentrations différentes, la plus élevée correspondant à un pourcentage en sel de 25, 8 %. La concentration eutectique étant de l'ordre de 16, 7 % , on voit que la congélation se produit en premier même pour des solutions dont la concentration est très supérieure à celle de l'eutectique.

A titre indicatif, nous donnons dans le tableau X non seulement les températures plus probables de congélation (correspondant aux maxima des pics d'analyse thermique différentielle) mais également les températures relatives au début et à la fin des congélations.

β) RESULTATS RELATIFS A DES VOLUMES DE $2 cm^3$.

La surfusion de volumes de 2 cm^3 n'a pu être étudiée que pour des solutions de concentrations inférieures à 17, 3 % environ. En effet, au-delà de cette valeur, la cristallisation saline précède la congélation.

Les températures de congélation relatives à 8 concentrations différentes du binaire sont consignées dans les tableaux XI. Leur dépouillement statistique fait l'objet des tableaux XII .

L'analyse des courbes P (T) et Ø (T) fournit les résultats groupés dans le tableau ci-après :

Pourcentage en sel dans le binaire (en poids)	Température plus probable de congélation (°C)	Intervalle de températures groupant 80 % des congélations (°C)	
1, 5	- 9	- 8, 2	-11, 5
3, 1	-12	- 9, 6	-14, 2
5	-12	-10	-14, 3
6, 8	-15, 5	-11, 8	-16, 6
8, 9	-16, 5	-12	-17
12, 6	-18, 5	-17, 2	-20, 2
14, 8	-20, 5	-17	-21, 4
17, 3	-22, 5	-20, 2	-24, 2

4 . ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A - RESULTATS CONCERNANT LE BINAIRE H_2O - D_2O .

Le diagramme de phases du binaire H_2O - D_2O a été déterminé par W. C. EICHELBERGER - V. K. LA MER et H. C. UREY (1934) et complété ou rectifié par W. N. BAKER et V. K. LA MER (1934).

Etudiant par ailleurs des mélanges d'eau ordinaire et d'eau lourde à 5°C et 25°C, L. G. LONGSWORTH (1937) et E. SWIFT (1939) concluent qu'on peut les considérer comme des solutions parfaites.

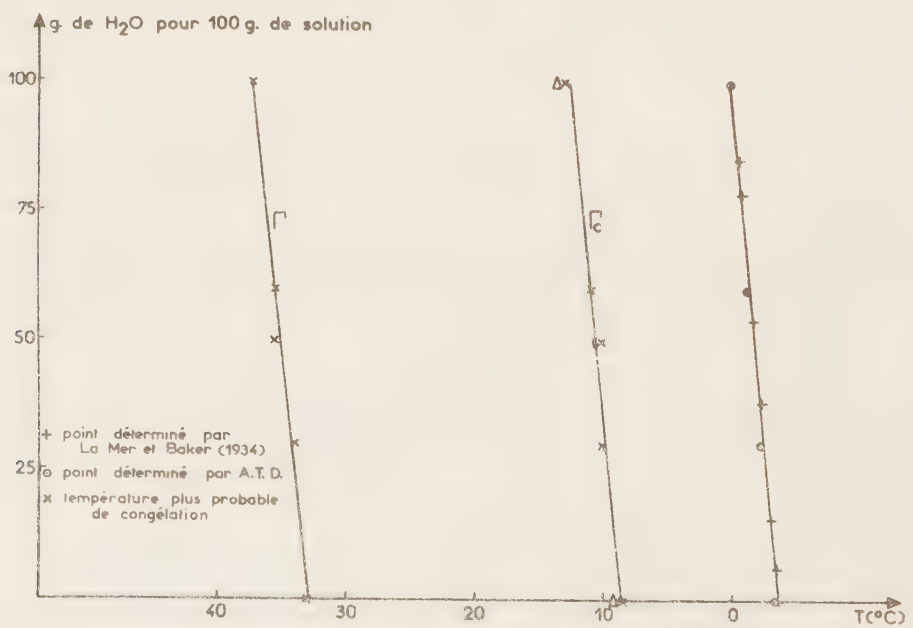


FIGURE 7

Le diagramme de phases du binaire a été tracé à partir des données précédentes (Figure 7). Nous avons fait figurer quelques points que nous avons obtenuspar analyse thermique différentielle, en réchauffant des émulsions du binaire préalablement congelé. On constate un bon accord avec les données de la littérature (les écarts sont inférieurs à 0,2°C).

Nous avons porté, par ailleurs, sur le même diagramme les points qui correspondent à la rupture de la surfusion du binaire pour des volumes de quelques centimètres cubes et de quelques microns cubes. On constate qu'ils se répartissent sur deux courbes d'hypercongélation limites Γ_c et Γ qui correspondent aux seuils limites de rupture de surfusion de l'eau lourde et qui se déduisent approximativement de la courbe de congélation par des translations parallèlement à l'axe des températures de l'ordre de -13°C et -37°C.

B - RESULTATS CONCERNANT LE BINAIRE KCl - D_2O.

α) DETERMINATION DE LA COURBE DE CONGELATION DU DIAGRAMME DE PHASES.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune donnée sur la courbe de congélation du binaire KCl - D_2O. Par contre, une partie de la courbe de solubilité est connue (A.W. MENZIES, 1936) - A.W. MENZIES et R.W. SHEARMAN, 1937).

Nous avons déterminé théoriquement la courbe de congélation du binaire (parties stable et métastable) à partir de ses pressions de vapeur, en utilisant une méthode indiquée par C. LAFARGUE (1952). Cette méthode est couramment utilisée au laboratoire pour déterminer les branches métastables de congélation des solutions salines aqueuses (M. LERE-PORTE, 1965 - A. BRETON, 1968 - P. XANS, 1970).

Soit a(T) l'activité de la glace lourde à la température T (état de référence : l'eau lourde surfondue à la même température).

On a pratiquement :

$$a(T) = \frac{p(T)}{p_e(T)}$$

Le rapport des fugacités diffère en effet très peu du rapport des pressions de vapeur $p(T)$ et $p_e(T)$ de D_2O solide et liquide respectivement.

Par ailleurs, l'activité de D_2O dans une solution de KCl de concentration g dépend peu de la température (il en est de même pour les solutions de KCl dans l'eau ordinaire et, plus généralement, pour un grand nombre de solutions salines aqueuses). Par contre, c'est une fonction rapidement décroissante $a_e(g)$ de la concentration.

Soit T la température à laquelle

$$a(T) = a_e(g)$$

Le point de coordonnées (T , g) appartient à la branche de congélation du binaire ou à son prolongement métastable si $g > g_E$ (g_E désignant la concentration eutectique).

Pour calculer l'activité de la glace lourde, nous avons utilisé la relation de Gibbs-Helmholtz. Dans un intervalle restreint de températures, on peut écrire en première approximation :

$$\text{Log } a(T) = \left[\text{Log } a(T)\right]_{T=T_o} + \left[\frac{\partial (\text{Log } a)}{\partial T}\right]_{T=T_o} (T - T_o) + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 (\text{Log } a)}{\partial T^2}\right]_{T=T_o} (T - T_o)^2$$

La pression totale peut être considérée comme pratiquement constante et égale à 1 atmosphère ; T_o représente la température de la glace lourde sous cette même pression, soit $T_o \sim 277°K$.

On a par ailleurs :

$$\left[\text{Log a}(T) \right]_{T = T_o} = 0 \qquad \text{puisque } a(T_o) = 1$$

$$\left[\frac{\partial (\text{Log a})}{\partial T} \right]_{T = T_o} = - \frac{\Delta H_o}{R T_o^2} \qquad \text{(relation de Gibbs-Helmholtz)}$$

$$\left[\frac{\partial^2 (\text{Log a})}{\partial T^2} \right]_{T = T_o} = - \frac{\Delta C_o}{R T_o^2} + \frac{2 \Delta H_o}{R T_o^3} \qquad \text{(formule déduite par dérivation de la relation de Gibbs-Helmholtz)}$$

ΔH_o représentant l'enthalpie molaire de solidification de l'eau lourde et ΔC_o la différence des capacités calorifiques molaires à pression constante de D_2O solide et liquide, à la température T_o .

Prenant pour valeurs des différents paramètres :

$$\Delta H_o = - 6.300 \text{ J/mole}$$

$$\Delta C_o = 45,27 - 85,35 = -40,08 \text{ J/mole}$$

on obtient :

$$\text{Log a} = \alpha (T - T_o) + \beta (T - T_o)^2$$

avec :

$$\alpha = 0,009\,881$$

$$\beta = 0,000\,004$$

Les valeurs de $a(T)$ ont été calculées à l'aide de cette relation entre 3,8 et -64°C .

ACTIVITE DE D_2O SOLIDE A DIFFERENTES TEMPERATURES

(ETAT DE REFERENCE : D_2O LIQUIDE A LA MEME TEMPERATURE)

T (°C)	a
3, 8	1
3	0, 992
2	0, 982
1	0, 972
0	0, 962
-1	0, 953
-2	0, 943
-3	0, 934
-4	0, 925
-5	0, 916
-6	0, 907
-7	0, 898
-8	0, 890
-9	0, 881
-10	0, 871
-11	0, 862
-12	0, 854
-13	0, 846

T (°C)	a
-14	0, 838
-15	0, 830
-16	0, 821
-17	0, 813
-18	0, 805
-19	0, 796
-20	0, 788
-21	0, 780
-22	0, 773
-23	0, 765
-24	0, 757
-25	0, 749
-26	0, 741
-27	0, 734
-28	0, 726
-29	0, 719
-30	0, 711

T (°C)	a
-31	0, 704
-32	0, 697
-33	0, 690
-34	0, 683
-35	0, 676
-36	0, 669
-37	0, 662
-38	0, 656
-39	0, 649
-40	0, 643
-41	0, 636
-42	0, 630
-43	0, 624
-44	0, 617
-45	0, 610
-46	0, 603
-47	0, 597

T (°C)	a
-48	0, 591
-49	0, 585
-50	0, 579
-51	0, 574
-52	0, 568
-53	0, 562
-54	0, 556
-55	0, 550
-56	0, 544
-57	0, 538
-58	0, 533
-59	0, 528
-60	0, 523
-61	0, 517
-62	0, 512
-63	0, 506
-64	0, 501

Nous donnons, par ailleurs, dans le tableau ci-dessous, les valeurs des pressions de vapeur du binaire KCl - D_2O déterminées pour différentes concentrations et températures par K. NIWA et E. SHIMAZAKI (1940) et par G. NEMETHY et H. A. SHERAGA (1964). Nous en avons déduit les valeurs de l'activité de D_2O dans la solution. On constate qu'elles ne dépendent pratiquement pas de T à concentration donnée. Nous avons alors calculé à partir des valeurs de a_e (g) ainsi déterminées, les températures qui correspondent à la courbe d'équilibre glace-solution. On en a déduit le tracé de cette courbe (Figure 8).

Pourcentage en sel dans le binaire (en poids)	Température de la mesure (°C)	Pression de vapeur de la solution (mm de Hg)	Activité de D_2O dans la solution (%)	Température correspondant à l'équilibre glace lourde-solution (°C)
1, 27	4 7 10 13	5, 022 6, 232 7, 695 9, 454	99, 5 99, 5 99, 5 99, 4	3, 3
2, 19	4 7 10 13	5, 000 6, 202 7, 659 9, 410	99, 1 99, 0 99, 0 99, 0	2, 8
3, 59	4 7 10 13	4, 962 6, 158 7, 600 9, 335	98, 3 98, 3 98, 3 98, 2	2, 1
6, 94	4 7 10 13	4, 876 6, 052 7, 473 9, 171	96, 6 96, 6 96, 6 96, 5	0, 3
12, 99	7 10 13	5, 832 7, 195 8, 837	93, 1 93, 0 93, 0	-3, 3
17, 46	4 7 10 13	4, 553 5, 645 6, 959 8, 511	90, 2 90, 1 90, 0 90, 0	-6, 8
19, 28	10 13	6, 865 8, 423	88, 7 88, 6	-8, 3

L'étude, par analyse thermique différentielle au réchauffement, d'émulsions ayant congelé puis cristallisé nous a permis de vérifier la validité des déterminations théoriques précédentes et de préciser les coordonnées du point eutectique : (-6,4°C , 16,7%).

β) DETERMINATION DES COURBES LIMITES D'HYPERCONGELATION.

Si l'on reporte sur la figure 8 les points qui correspondent à la rupture de la surfusion pour des volumes de 2 centimètres cubes ou de quelques microns cubes, on constate que les points se répartissent sur deux courbes d'hypercongélation Γ_c et Γ.

Ces deux courbes délimitent un domaine plan à l'intérieur duquel se produit la rupture de la surfusion, pour des solutions de concentration inférieure à 17,3%.

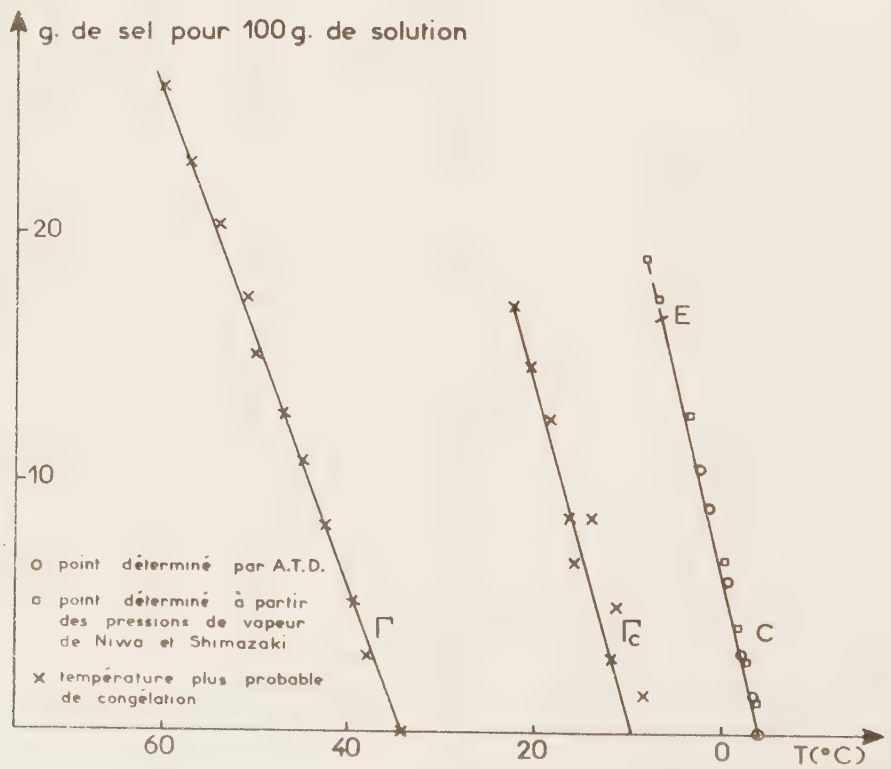


FIGURE 8

La courbe Γ_c se déduit pratiquement de la courbe de congélation par une translation de l'ordre de -14°C .

La dépendance entre la courbe d'hypercongélation Γ et la courbe normale de congélation est plus subtile. L. BABIN (1966) et P. XANS (1970) ont montré que, pour les solutions salines aqueuses, le déséquilibre Δa d'activité de la glace - lorsqu'on passe du point de coordonnées (T, g) de la courbe de congélation au point de coordonnées (T', g) de la courbe d'hypercongélation Γ - conserve une valeur constante, aux erreurs d'expérience près, lorsque g varie.

Nous avons effectué le calcul de $\Delta a = a(T) - a(T')$, à partir des valeurs de l'activité de D_2O solide, pour différents points de la courbe d'hypercongélation Γ . Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Pourcentage en sel dans le binaire (en poids)	Δa
2	0, 322
4	0, 323
6	0, 323
8	0, 324
10	0, 325
12	0, 327
14	0, 328
16	0, 329
17, 3	0, 325
20, 1	0, 329

On constate que Δa conserve bien une valeur constante de l'ordre de $0, 325 \pm 0, 005$ lorsque g varie entre 0 et 20 % , alors que le degré ΔT de surfusion passe de 38°C à 58°C .

5 . CONCLUSIONS

Nous voyons, en conclusion, que l'addition d'eau ordinaire à l'eau lourde ne modifie pas la capacité de surfusion de l'un ou l'autre des deux corps, contrairement aux affirmations de certains auteurs.

L'étude de la surfusion du binaire KCl - D_2O conduit, par ailleurs, à des résultats en tous points identiques à ceux du binaire KCl - D_2O .

Pour les deux binaires, nous avons mis en évidence des courbes d'hypercongélation associées aux seuils extrêmes de congélation de l'eau lourde, qui délimitent un domaine plan à l'intérieur duquel cesse la surfusion des solutions.

Il importe de souligner, enfin, que l'on n'observe, visuellement ou par analyse thermique différentielle, aucun autre phénomène que la rupture de la surfusion lorsqu'on soumet le liquide à un refroidissement progressif.

- CHAPITRE III -

ETUDE PAR CONDUCTIMETRIE ET PAR REFRACTOMETRIE DU BINAIRE KCl - D_2O

---

1 . OBJET DE CETTE ETUDE.

Ainsi que nous l'avons signalé dans les conclusions du chapitre II , l'étude visuelle ou par analyse thermique différentielle du binaire KCl - D_2O soumis à un refroidissement progressif ne nous a permis de mettre en évidence aucun autre phénomène que la rupture de la surfusion (ou de la sursaturation).

On peut néanmoins se demander si des changements de structure du liquide ou des phénomènes de précristallisation ne précèdent pas le changement d'état du premier ordre.

Pour nous en assurer, il nous a paru intéressant de suivre les variations, en fonction de la température, d'une propriété du liquide susceptible d'être mesurée avec précision sur un faible volume, de l'ordre de quelques centimètres cubes.

Notre choix s'est porté sur la conductivité de la solution. J. DUBOIS avait en effet constaté au laboratoire, en expérimentant sur des solutions aqueuses d'acide acétique, que la courbe représentant les variations de la résistance d'un échantillon du liquide en fonction de la température présentait une cassure à la traversée du diagramme, sans que le changement d'état ait lieu.

Nous avons trouvé un résultat identique pour les solutions de KCl dans l'eau lourde et mis en outre en évidence d'autres cassures tous les 4° C environ. La position de ces discontinuités de la dérivée $d\chi / dT$ (de la conductivité par rapport à la température) étant étroitement liée au diagramme de phases du binaire, il était logique de les attribuer à des changements de structure du liquide.

Toutefois, pour exclure d'éventuels effets d'électrodes, il était important de reprendre cette étude par une autre méthode, par exemple, par réfractométrie. Les mesures d'indice de réfraction pouvant en effet être

effectuées avec une grande précision sur de faibles volumes de liquide.

Les deux méthodes d'expérimentation fournissent, comme nous le verrons, des résultats parfaitement cohérents. Elles permettent donc de mettre en évidence l'existence de transitions à l'état liquide qui précèdent - et préparent - le changement d'état du premier ordre.

2 . ETUDE, PAR CONDUCTIMETRIE, DU BINAIRE KCl - D_2O SOUMIS A UN REFROIDISSEMENT PROGRESSIF

A - PRINCIPE DES MESURES.

On introduit le binaire (de concentration $g < g_E$) dans une cellule de mesure que l'on soumet à un refroidissement régulier, à partir d'une température de l'ordre de 15°C.

On mesure, à l'aide d'un pont d'impédances, la résistance de la cellule tous les 0,5°C environ.

B - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

La cellule de mesure, en pyrex, comporte deux électrodes planes parallèles en platine, de 0,56 cm^2 de surface, distantes de 0,7 cm environ. Sa contenance est de l'ordre de 3 cm^3. Un joint permet d'isoler la solution de l'atmosphère extérieure.

La cellule plonge dans une cuve remplie de mercure jouant le rôle de régulateur thermique. Elle est introduite à l'intérieur d'une enceinte à parois isolantes et refroidie régulièrement grâce à un courant d'azote gazeux (dispositif identique à celui du chapitre I , Figure 1). La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 0,2°C/minute.

Le repérage de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple dont une des soudures est introduite dans la solution, au niveau de l'une des électrodes ; l'autre soudure plonge dans de la glace fondante. Les températures sont déterminées à mieux que $\pm$ 0,5°C près.

La cellule de mesure constitue l'une des branches d'un pont de Wagner permettant une compensation des capacités parasites (Figure 9).

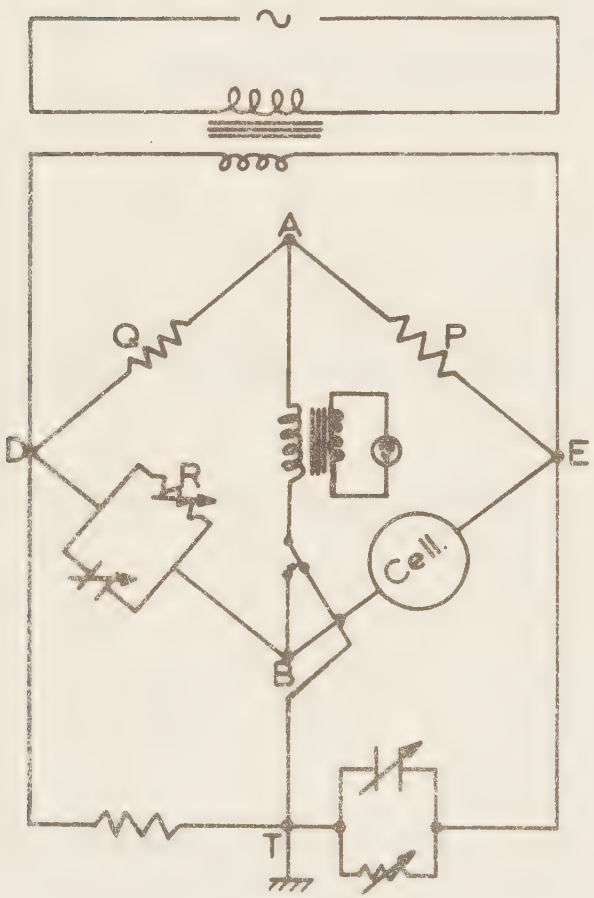


FIGURE 9

Le pont est alimenté à l'aide d'un générateur B.F. délivrant une tension sinusoïdale de fréquence 6 KHz. Deux transformateurs écrans permettent d'isoler le circuit de mesure des circuits voisins et d'éliminer toute action parasite émanant du secteur d'alimentation.

Les résistances P , Q et R sont constituées par des boîtes à quatre décades, prévues pour une utilisation jusqu'à 20 KHz.

Les résistances P et Q permettent d'établir un rapport constant P/Q = 1/10. Toutefois, lorsque la résistance à mesurer est inférieure à 6 ohms, on prend un rapport égal à 1/100. La résistance P est par ailleurs ajustée à une valeur de l'ordre de celle de la résistance à mesurer. Quant à la résistance d'équilibrage R, elle peut être évaluée à 0,1 ohm près. Un millivoltmètre électronique permet de vérifier l'équilibre du pont. L'erreur relative commise dans la détermination de R est comprise entre 1/500 et 1/1.000.

Il faut toutefois noter que ce ne sont pas les valeurs absolues de la résistance qui nous intéressent, mais seulement leurs variations relatives en fonction de la température.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

α) PHENOMENES OBSERVES.

Les valeurs de la résistance R en fonction de la température, pour des solutions de différentes concentrations, sont consignées dans les tableaux XIII.

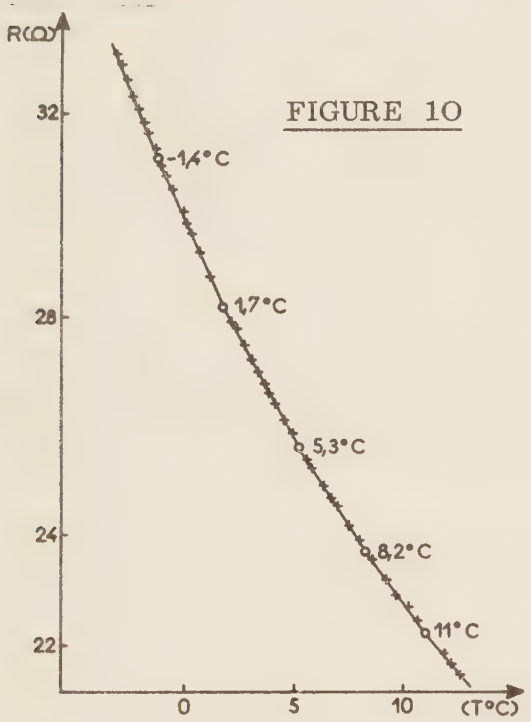


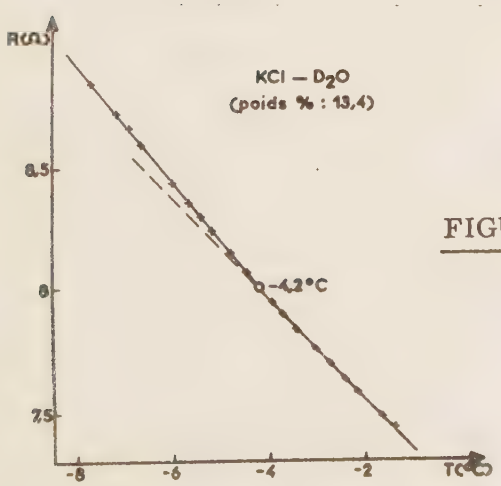
FIGURE 10

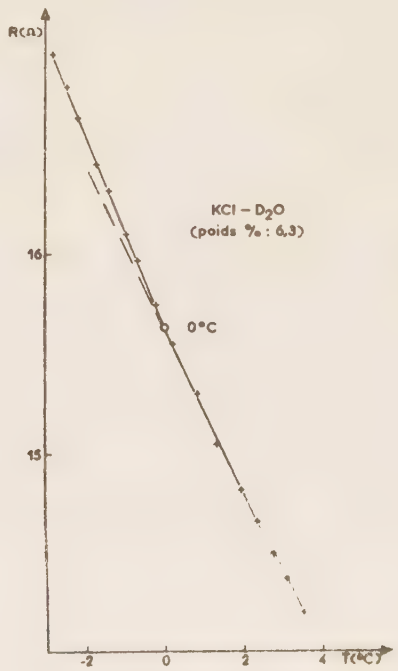
On en a déduit les courbes de variations R = f(T) pour les douze concentrations étudiées, à savoir :

g = 0,01 - 2,1 - 3,3 - 4,2 - 5,5 - 6,3 - 9,2 - 10,9 - 13,4 - 15,6 - 16,8 et 17,3 %.

La figure 10, relative à une teneur en sel de 3,3 % indique l'allure générale de ces courbes.

On constate que les points expérimentaux se répartissent sur des segments de droite (Figures 11) qui se coupent tous les 3 à 4°C environ.





FIGURES 11

Autrement dit, la dérivée dR/dT subit une discontinuité tous les 3 à 4°C environ. Nous avons reporté, dans le tableau ci-dessous, les valeurs des températures de discontinuité de dR/dT trouvées pour des solutions de différentes concentrations :

Pourcentage en sel dans la solution g (%)	Températures de discontinuité de dR/dT (°C)					
0,01	11, 1	7, 8	4	1, 3		
2, 1	11	7, 9	5, 7	2, 9	0, 5	-2, 2
3, 3	11	8, 2	5, 3	1, 7	-1, 4	
4, 2	10, 7	7, 9	4, 2	2	-1, 5	
5, 5	11	7, 4	4	0, 2	-2, 5	
6, 3	11	7, 6	3, 8	0	-2, 9	
9, 2	9, 3	5, 2	1, 7	-1, 7	-4, 7	
10, 9	10, 9	7, 7	4	1, 4	-2, 1	-6, 2
13, 4	10, 7	6, 8	3	-0, 9	-4, 2	-8, 1
15, 6	10, 7	5, 7	1, 8	-1, 8	-5, 5	-9, 1
16, 8	10, 9	5, 5	2, 2	-1, 2	-4, 5	-9, 6
17, 3	10	4, 5	0, 9	-3, 4	-7, 1	

Si l'on fait figurer les points ainsi déterminés dans un diagramme (T, g) , on constate qu'une série de points se répartissent sur la branche de congélation du diagramme de phases (Figure 12).

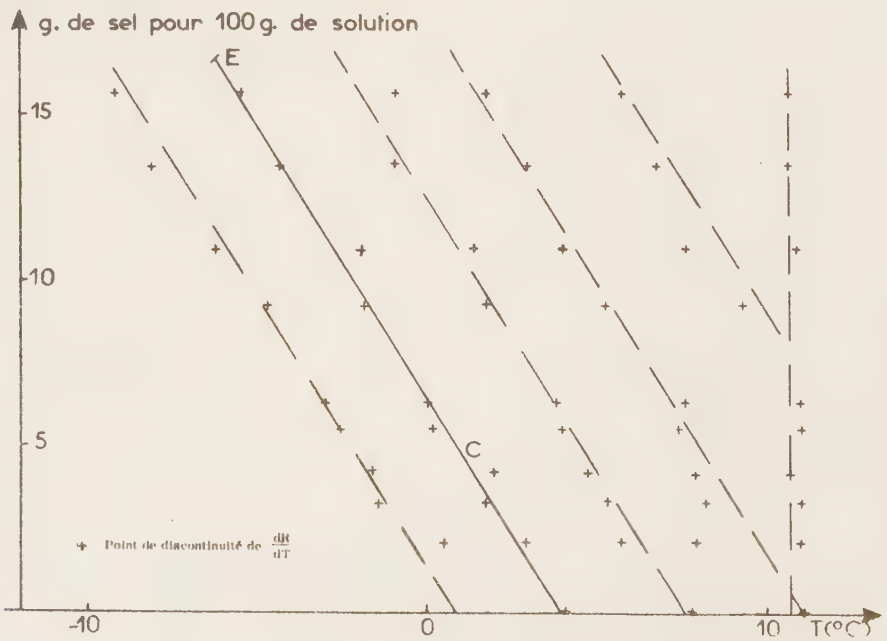


FIGURE 12

Les autres points sont situés :

- soit sur des courbes qui se déduisent de la branche de congélation par des translations de $\pm$ 4°C environ : trois courbes ont été déterminées dans le domaine d'existence des solutions sous-saturées ; une dans le domaine d'existence des solutions surfondues.

- soit sur l'isotherme $T = 10,8°C$, avec un écart maximum de $\pm 0,3°C$.

Il semble que cette température corresponde au maximum de densité de l'eau lourde (11°C environ). En effet, de nombreuses expériences effectuées au laboratoire sur différentes solutions salines aqueuses (J. DUBOIS et L. DELAGE, 1968 - L. DELAGE, 1969) font apparaître une discontinuité de dR/dT vers 4°C , température à laquelle la densité de l'eau ordinaire est elle-même maximum.

β) REPRODUCTIBILITE DES PHENOMENES.

Il nous a paru intéressant de vérifier, sur une même concentration, la reproductibilité du phénomène.

Les expériences ont porté sur une teneur en sel de 4,2 % et pour la température de discontinuité de dR/dT observée vers 8°C .

On a reporté, dans le tableau ci-dessous, les températures de discontinuité trouvées pour 14 échantillons différents.

Référence de l'expérience	Température de discontinuité de dR/dT (°C)
1	7,8
2	8
3	8,1
4	7,9
5	8,1
6	8,1
7	8,1

Référence de l'expérience	Température de discontinuité de dR/dT (°C)
8	8,1
9	8,2
10	7,9
11	8,1
12	8,1
13	7,9
14	7,9

On constate que la valeur moyenne de la température de discontinuité est 8°C , avec un écart maximum de $\pm$ 0, 2°C .

La figure 13 illustre les résultats obtenus : les différentes courbes ont été translatées, parallèlement à l'axe des R , afin de rendre la lecture du diagramme plus facile.

FIGURE 13

γ) EXPERIENCES PAR RECHAUFFEMENT.

Quelques expériences, effectuées par réchauffement du binaire, semblent indiquer que les courbes $R = f(T)$ obtenues par refroidissement ou par réchauffement d'un même échantillon sont superposables, la vitesse de réchauffement étant la même que celle de refroidissement.

δ) CONCLUSIONS.

Le fait que les points de discontinuité de dR/dT ou - ce qui revient au même - de la dérivée $d\chi/dT$ de la conductivité par rapport à la température, se répartissent soit sur la branche de congélation du diagramme de phases, soit sur des courbes qui s'en déduisent approximativement par des translations successives de l'ordre de $\pm$ 4°C, laisse penser que ces courbes de discontinuité représentent de véritables courbes de transition à l'état liquide.

Cette conclusion se trouve confirmée par l'étude réfractométrique du binaire qui suit.

3 . ETUDE REFRACTOMETRIQUE DU BINAIRE KCl - D_2O

A - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

L'étude est effectuée, entre 15°C et -12°C environ, à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe muni d'un dispositif de refroidissement.

Une mince lame de la solution à étudier, d'un volume de l'ordre de $0,1\ cm^3$, est interposée entre le prisme éclairant et le prisme de mesure. Un joint périphérique isole la lame du milieu extérieur.

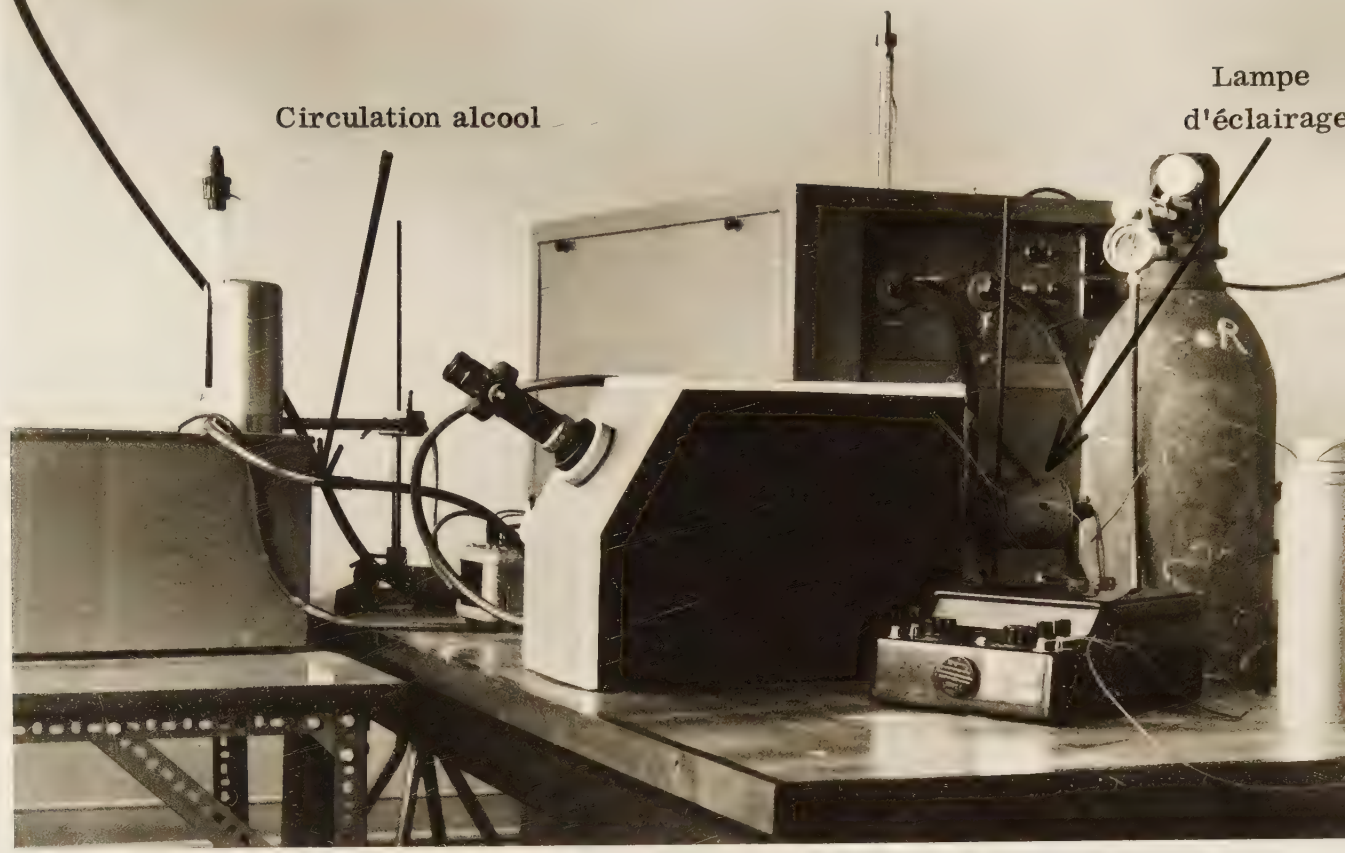
La source lumineuse est une lampe à filament incandescent, mais le réfractomètre est muni d'un compensateur destiné à ramener les mesures à celles que donnerait la raie D du sodium.

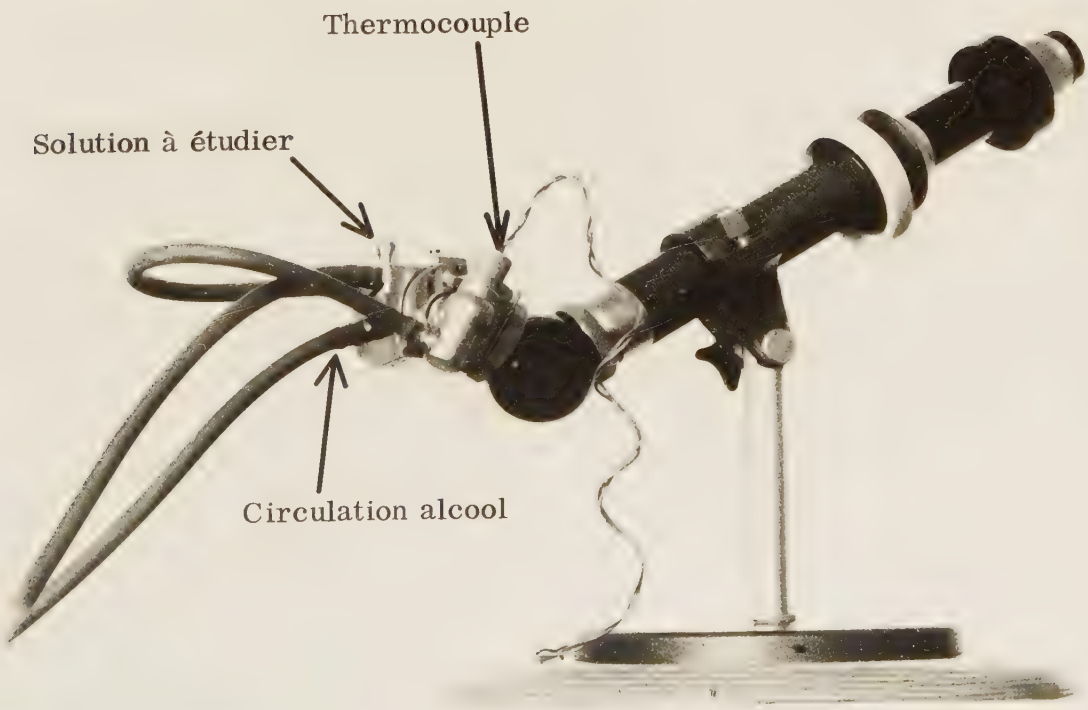
Les prismes sont refroidis à l'aide d'un fluide circulant à l'intérieur du bloc métallique dans lequel ils sont enchassés. Le fluide réfrigérant est de l'alcool absolu provenant d'un thermostat à circulation,à grande capacité de liquide, qui peut être programmé en températures.

Pour éviter la condensation de vapeur d'eau ou le givrage de l'appareil, le réfractomètre est placé à l'intérieur d'une enceinte fermée , en atmosphère d'azote sec. Seuls, l'oculaire et les molettes de réglage sont extérieurs.

L'indice de réfraction peut être déterminé théoriquement avec six décimales, mais l'incertitude provenant de la visée de la ligne de séparation entre les plages claire et sombre du champ visuel de l'oculaire est de l'ordre de 2 à 3 unités de la sixième décimale.

VUE D'ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE





Cette ligne de séparation ne présente un tracé parfaitement net que lorsque l'équilibre de température est obtenu entre le fluide de circulation, l'échantillon soumis à la mesure et le prisme. Pour cette raison, nous avons dû procéder à un refroidissement par paliers de température, tous les demi-degrés centigrades environ, la durée de chaque palier étant de l'ordre de 10 minutes (temps nécessaire pour la stabilisation du bloc de mesure).

Quelques expériences ont été effectuées par réchauffement, la vitesse de réchauffement - constante - étant inférieure à 0,1°C/minute.

Il importe de souligner que nous n'avons pas cherché à déterminer les valeurs absolues de l'indice de réfraction des solutions, mais uniquement à suivre leurs variations relatives en fonction de la température, l'objet de nos expériences étant en effet de détecter les changements de structure qui accompagnent un refroidissement progressif du liquide.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

α) PHENOMENES OBSERVES.

Les valeurs expérimentales de n (T), pour des solutions de différentes concentrations ($g < g_E$) sont consignées dans les tableaux XIV.

Elles ont permis de tracer les courbes de variations de n (T) à concentration constante.

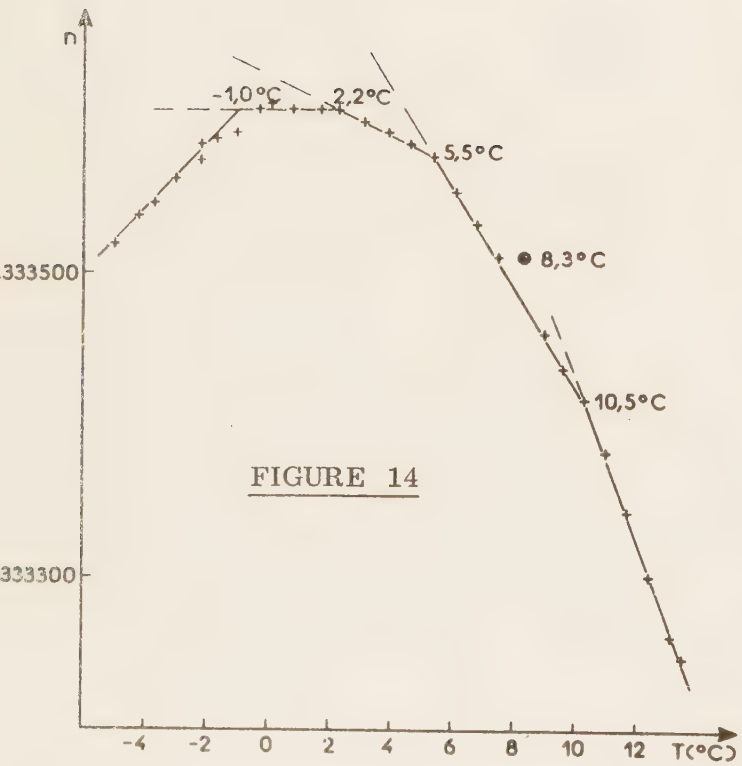


FIGURE 14

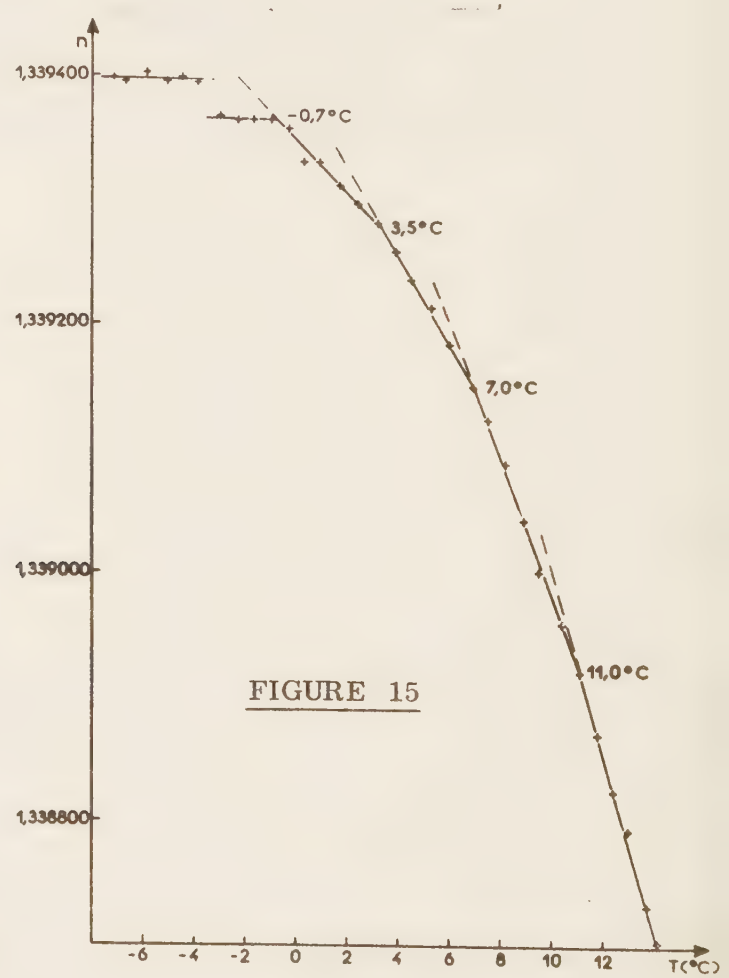


FIGURE 15

Ces courbes présentent une série de cassures, décrochements ou points anomaux qui ne sont pas imputables à des accidents de mesure (les figures 14 et 15 sont relatives à des teneurs en sel de 3% et 6,8% respectivement). En effet, si l'on relève, pour chaque concentration, les températures

auxquelles on observe ces singularités, les points de coordonnées (T , g) se placent précisément sur les courbes de transition mises en évidence par conductimétrie (Figure 16).

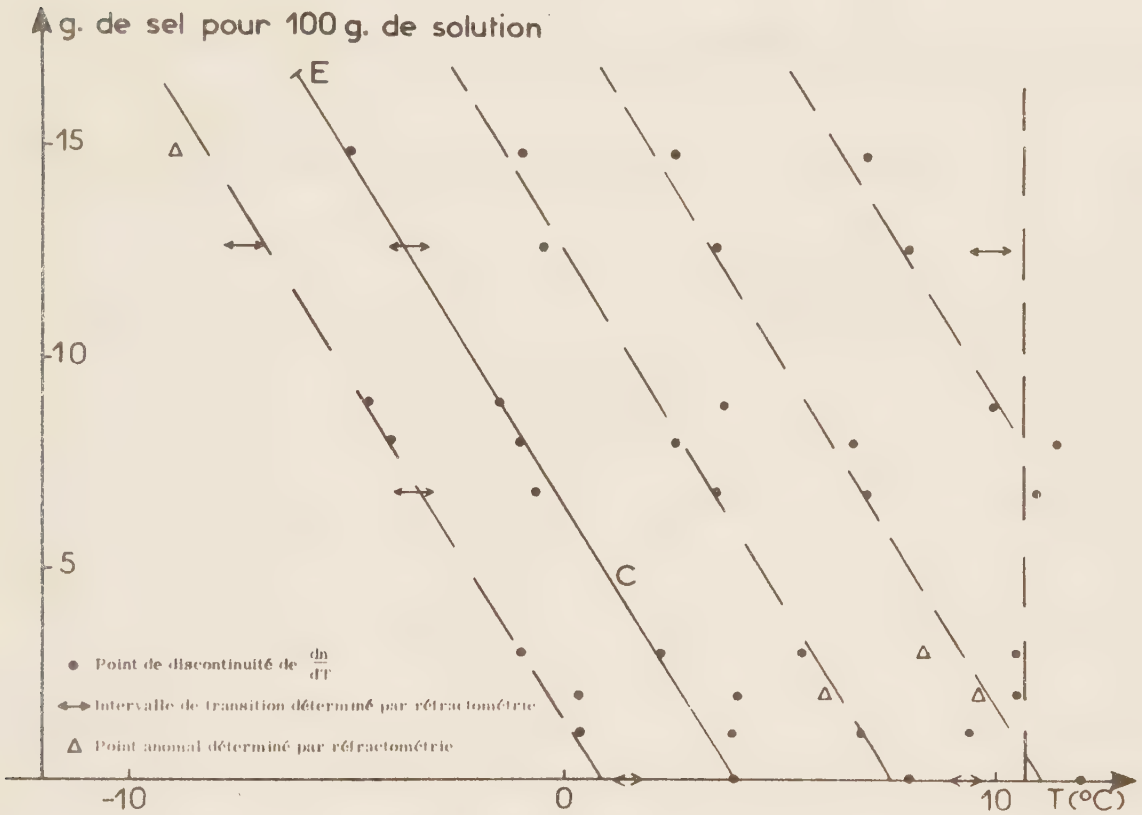


FIGURE 16

Pourcentage en sel dans la solution g (%)	Températures de transition déterminées par réfractométrie (°C)					
0	11, 9	(9 ; 9, 7)	8	3, 9	(1, 2 ; 1, 8	
1, 1	9, 4	6, 9	3, 9	0, 3		
2	10, 5	9, 6	6	4	0, 3	
3	10, 5	8, 3	5, 5	2, 2	-1	
6, 8	11	7	3, 5	-0, 7	(-3 ; -3, 9)	
8, 1	6, 7	2, 6	-1	-4		
8, 9	10	3, 7	-1, 5	-4, 5		
12, 6	(9, 5 ; 10, 5)	8	4, 5	-0, 6	(-3, 2 ; -4)	(-7 ; -7, 8)
14, 8	7	2, 6	-1, 1	-5	-9, 1	
17, 1	9, 5	5, 3	-0, 2			

β) REPRODUCTIBILITE DU PHENOMENE.

Une étude de la reproductibilité du phénomène a été effectuée pour une teneur en sel de 3% et pour la transition voisine de 8,3°C .

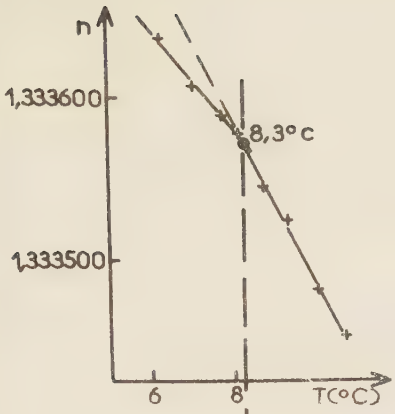
Les expériences ont été conduites soit par refroidissement, soit par réchauffement.

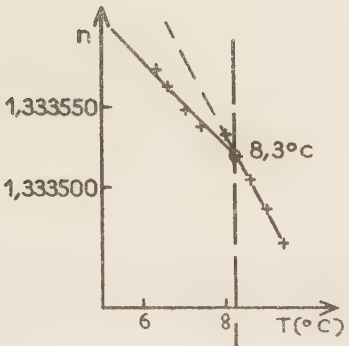
Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

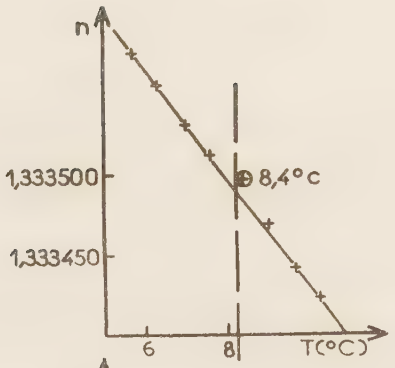
Référence de l'expérience	Température observée pour la transition (°C)	Forme de la transition	Mode opératoire
1	8,3	Point anomal	Refroidissement
2	8,4	Point anomal	Refroidissement
3	8,5	Point de discontinuité de $\partial n/\partial T$	Refroidissement
4	(8,7 - 8)	Décrochement	Refroidissement
5	8,5	Point de discontinuité de $\partial n/\partial T$	Réchauffement
6	8,3 8,3	Point de discontinuité de $\partial n/\partial T$ Point de discontinuité de $\partial n/\partial T$	Refroidissement Réchauffement
7	8 (8,7 - 8)	Point de discontinuité de $\partial n/\partial T$ Décrochement	Refroidissement Réchauffement
8	8,3 (8,7 - 8)	Point de discontinuité de $\partial n/\partial T$ Décrochement	Refroidissement Réchauffement

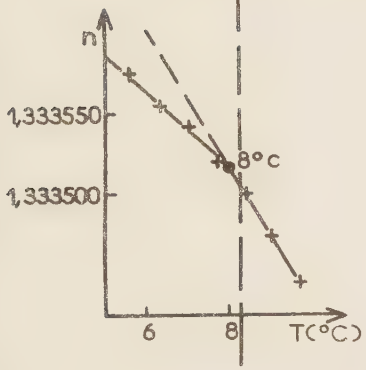
Les expériences 1 à 5 sont relatives à des échantillons différents ; les expériences 6 à 8 à des échantillons soumis à un refroidissement puis à un réchauffement .

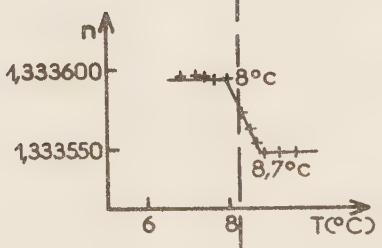
On constate que la forme de la transition n'est pas toujours la même (Figures 17): on observe soit une discontinuité de la dérivée $\partial n/\partial T$, soit un point anomal, soit un décrochement, mais la température à laquelle on observe le phénomène reste la même, aux erreurs d'expérience près. Sur un total de 11 expériences, on trouve une température de transition moyenne de 8,3°C avec une incertitude maximum de $\pm$ 0,3°C .

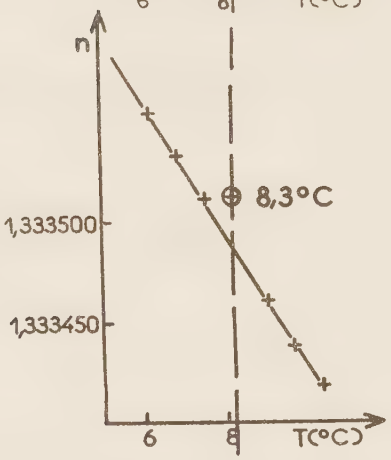

n
1,333600
1,333500
8,3°c
6
8
T(°C)

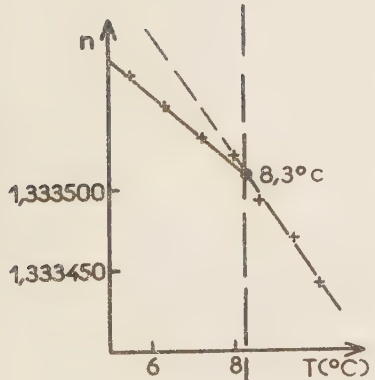

n
1,333550
1,333500
8,3°c
6
8
T(°C)

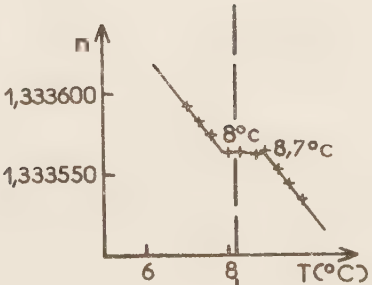

n
1,333500
1,333450
8,4°c
6
8
T(°C)

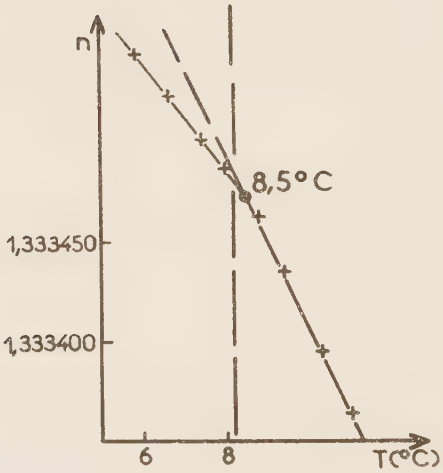

n
1,333550
1,333500
8°c
6
8
T(°C)

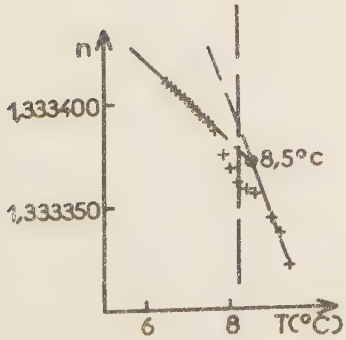

n
1,333600
1,333550
8°c
8,7°c
6
8
T(°C)

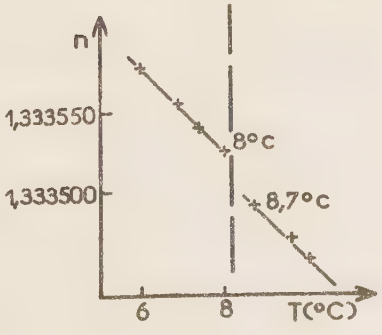

n
1,333500
1,333450
8,3°C
6
8
T(°C)


n
1,333500
1,333450
8,3°c
6
8
T(°C)


n
1,333600
1,333550
8°c
8,7°c
6
8
T(°C)


n
1,333450
1,333400
8,5°C
6
8
T(°C)


n
1,333400
1,333350
8,5°c
6
8
T(°C)


n
1,333550
1,333500
8°c
8,7°c
6
8
T(°C)

FIGURES 17

Une étude systématique a été entreprise au laboratoire (J. DUMAS et C. SAUBADE) pour essayer de dégager les facteurs qui influent sur la forme de la transition. Notons toutefois qu'elle consiste généralement en une discontinuité de la dérivée $\partial n / \partial T$.

Un dépouillement statistique de l'ensemble de nos résultats fait apparaître une valeur plus probable de cette discontinuité de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-5}$ degré$^{-1}$ en valeur absolue.

γ) MAXIMUM DE L'INDICE DE REFRACTION.

Il est intéressant de noter que l'indice de réfraction est maximum dans un intervalle de températures qui dépend de la concentration du binaire.

Pour l'eau lourde pure, n est constant et maximum entre $3,9$ et $8°C$ environ, c'est-à-dire à des températures qui diffèrent notablement de celle à laquelle on observe le maximum de densité de l'eau lourde, soit $11°C$ approximativement. Un résultat analogue a été trouvé pour l'eau ordinaire.

δ) CONCLUSIONS.

Le fait que l'on retrouve des discontinuités de $\partial \chi / \partial T$ et de $\partial n / \partial T$ aux mêmes températures, liées par ailleurs au diagramme de phases du binaire, prouve que l'on a mis en évidence de véritables transitions à l'état liquide, traduisant l'existence de phénomènes coopératifs qui précèdent et préparent le changement d'état du premier ordre.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons tenter d'effectuer une analyse théorique de ces transitions.

4 . ANALYSE THEORIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A - REFRACTOMETRIE .

α) RAPPELS THEORIQUES .

Différentes relations ont été proposées pour rendre compte des variations des propriétés réfringentes d'un fluide en fonction des valeurs des paramètres qui fixent son état.

Les plus connues sont celles de GLADSTONE et DALE , NEWTON , LORENTZ et LORENZ que nous rappelons ci-dessous :

$$\frac{n - 1}{\rho} = C^{te} \qquad \text{(GLADSTONE et DALE)}$$

$$\frac{n^2 - 1}{\rho} = C^{te} \qquad \text{(NEWTON)}$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = C^{te} \qquad \text{(LORENTZ et LORENZ)}$$

Ces divers invariants expriment que l'indice de réfraction ne dépend de la pression et de la température que par l'intermédiaire de la masse spécifique ρ du fluide. Une analyse, même sommaire, montre qu'un tel résultat n'est pas satisfaisant. Il entraîne, en effet, que l'indice de réfraction, sous une pression donnée, soit maximum à la même température que celle qui correspond au maximum de densité. Or l'expérience montre que ce n'est pas le cas. Pour l'eau lourde, par exemple, nous avons vu que n est maximum entre 4 et 8°C alors que ρ est maximum vers 11°C seulement. Une analyse analogue effectuée pour l'eau ordinaire montre que n est maximum vers -2°C alors

que le maximum de densité se situe vers 4°C.

Renonçant aux anciens raisonnements basés sur l'emploi de modèles particuliers (tels que le modèle du résonateur dans la théorie électromagnétique de la dispersion) et le recours à un type déterminé de champ moléculaire d'intéraction (mal connu lorsqu'on a affaire à des intéractions en phase condensée). R. LUCAS (1967) développe une analyse particulièrement séduisante à partir des travaux de L. BRILLOUIN sur les tensions de radiations qui se développent au sein d'un fluide parcouru par des ondes élastiques ou électromagnétiques.

Il part du fait que le tenseur des efforts comprend, en plus d'un terme suivant la direction de propagation, un terme isotrope équivalant à une pression hydrostatique, dont la valeur moyenne est :

$$\overline{W} \cdot \frac{U}{V} \cdot \frac{\rho}{V} \left(\frac{dV}{d\rho}\right)_Q = -\overline{W} \cdot \frac{U}{V} \cdot \frac{\rho}{n} \left(\frac{dn}{d\rho}\right)_Q$$

où $\overline{W}$ représente la densité moyenne d'énergie électromagnétique, V la vitesse de phase des ondes, U leur vitesse de groupe ; les dérivées $(dV/d\rho)_Q$ et $(dn/d\rho)_Q$ doivent être évaluées en considérant des processus adiabatiques.

Il en résulte qu'un effort isotrope de striction est provoqué par l'onde. Si on attribue celui-ci aux effets d'électrostriction et de magnétostriction dus à l'action des champs électrique et magnétique de l'onde sur la matière, on obtient la relation :

$$\left(\overline{W}_e + \overline{W}_m\right) \frac{U}{V} \frac{\rho}{n} \left(\frac{dn}{d\rho}\right)_Q = \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon} \overline{W}_e + \frac{\mu - \mu_o}{\mu} \overline{W}_m$$

$\overline{W}_e$ et $\overline{W}_m$ désignant les valeurs moyennes des densités d'énergie électrique et magnétique, ε la permittivité du fluide, μ sa perméabilité magnétique, ε_o et μ_o les valeurs qui correspondent au vide.

Comme $\overline{W}_e = \overline{W}_m$ et que, pour les liquides considérés (D_2O, solutions de KCl dans l'eau lourde) :

$$\frac{\mu - \mu_o}{\mu} << \frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon}$$

la relation ci-dessus se réduit à :

$$\frac{U}{V} \cdot \frac{2n}{n^2 - 1} \rho \cdot \left(\frac{dn}{d\rho}\right)_Q = 1$$

On sait, par ailleurs, que :

$$\frac{U}{V} = 1 + \frac{\nu}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \nu}$$

Si l'on suppose que $m = \frac{\nu}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \nu}$ (qui est << 1) varie peu en fonction de ρ, on obtient par intégration de l'équation différentielle :

$$\frac{n^2 - 1}{\rho\, 1 + m} = C^{te}$$

qui exprime l'invariance du premier membre de la relation au cours d'un processus adiabatique. On notera que cet important résultat est indépendant du choix de tout modèle moléculaire et de toute hypothèse sur la nature du champ d'intéraction.

β) APPLICATION : CALCUL DE LA DERIVEE $\partial n/\partial T$.

L'indice de réfraction n est fonction de p, T et ν. L'expression de la dérivée $\partial n/\partial T$ peut être facilement déduite de l'ensemble des relations :

$$\left(1 + \frac{\nu}{n} \frac{\partial n}{\partial \nu}\right)^{-1} \cdot \frac{2n}{n^2 - 1} (dn)_Q = \frac{1}{\rho} (d\rho)_Q$$

$$(dn)_Q = \frac{\partial n}{\partial T} (dT)_Q + \frac{\partial n}{\partial p} \cdot (dp)_Q$$

$$(d\rho)_Q = \frac{\partial \rho}{\partial T} (dT)_Q + \frac{\partial \rho}{\partial p} \cdot (dp)_Q$$

$$C \cdot (dT)_Q + h\, (dp)_Q = 0$$

$$h = - \frac{\alpha . T}{\rho}$$

C représentant la chaleur spécifique du fluide sous pression constante, h sa chaleur latente de compression et α le coefficient de dilatation à pression constante. L'indice Q rappelle que les variations des grandeurs correspondent à des processus adiabatiques.

On en déduit :

$$\left(1 + \frac{\nu}{n} \frac{\partial n}{\partial \nu}\right)^{-1} \frac{2n}{n^2 - 1} \cdot \left[\frac{\rho C}{\alpha T} \cdot \frac{\partial n}{\partial p} + \frac{\partial n}{\partial T}\right] = \frac{1}{\rho} \left[\frac{\rho C}{\alpha T} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial p} + \frac{\partial \rho}{\partial T}\right]$$

soit :

$$\left(1 + \frac{\nu}{n} \frac{\partial n}{\partial \nu}\right)^{-1} \frac{2n}{n^2 - 1} \cdot \left[\frac{\rho C}{\alpha T} \cdot \frac{\partial n}{\partial p} + \frac{\partial n}{\partial T}\right] = \frac{\rho C \chi}{\alpha T} - \alpha$$

en appelant χ le coefficient de compressibilité isotherme du fluide.

On en tire :

$$\frac{\partial n}{\partial T} = - \frac{\rho C}{\alpha T} \cdot \frac{\partial n}{\partial p} + \left(1 + \frac{\nu}{n} \frac{\partial n}{\partial \nu}\right) \frac{n^2 - 1}{2n} \frac{\rho C}{\alpha T} \left[\chi - \frac{\alpha^2 T}{\rho C}\right]$$

On notera en passant que la quantité $\chi - \frac{\alpha^2 T}{\rho C}$

représente le coefficient de compressibilité adiabatique du fluide.

On voit ainsi que le calcul numérique de la dérivée $\partial n / \partial T$ implique la connaissance de la loi de dispersion du milieu, de ρ , C , α et χ mais aussi celle de la dérivée $\partial n / \partial p$.

On ne possède malheureusement pas de données expérimentales permettant le calcul de ce dernier terme pour l'eau lourde. Nous allons montrer que l'on peut toutefois tourner cette difficulté.

γ) EVALUATION NUMERIQUE DE LA DERIVEE $\partial n/\partial p$ POUR L'EAU LOURDE.

Le fait que l'eau lourde présente vers 11°C un maximum de densité permet de déduire la valeur de $\partial n/\partial p$ d'autres grandeurs connues.

En effet, à cette température -que nous désignerons par T_m- le coefficient de dilatation s'annule ($\alpha = 0$) et l'on voit que :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T = T_m} = \left(1 + \frac{\nu}{n}\frac{\partial n}{\partial \nu}\right) \frac{n^2 - 1}{2n} \cdot \chi$$

Les valeurs indiquées dans la littérature, pour T_m , sont :

$11,2 \pm 0,5$°C	(CHANG)
11,6°C	(LEWIS)
$11,1 \pm 0,1$°C	(SWIFT)
11,23°C	(EYRING)

Nous prendrons, pour le calcul approché que nous effectuons, $T_m \sim 284$°K .

Par ailleurs, pour la raie D du sodium, $m = \frac{\nu}{n}\frac{\partial n}{\partial \nu} \sim 0,01$. En fait, cette valeur de m a été calculée à 20°C, faute de données cohérentes d'ensemble à 11°C , mais l'erreur qui en résulte est vraisemblablement négligeable.

Prenant en outre :

$$n \sim 1,33 \qquad \text{et} \qquad \chi \sim 4,86 \cdot 10^{-10} \text{ MKSA}$$

on trouve : $\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T = T_m} \sim 1,43 \cdot 10^{-10}$ MKSA

Il est permis de penser que $\partial n/\partial p$ doit conserver la valeur ainsi calculée dans l'intervalle de températures qui correspond à nos mesures.

L'absence de données expérimentales sous pression ne permet malheureusement pas de vérifier la validité de cette conclusion. Toutefois, quelques déterminations de n ont été faites pour l'eau ordinaire sous 500, 1.000 et 1.500 atmosphères (ROSEN, 1947). Nous les rapportons dans le tableau ci-dessous :

Pression (atm.)	Volume spécifique (cm^3/g)	Indice de réfraction (H_2O)		
		$\lambda = 436\ m\mu$	$\lambda = 546\ m\mu$	$\lambda = 579\ m\mu$
1	1,0029	1,3398	1,3340	1,3330
500	0,9818	1,3472	1,3413	1,3401
1.000	0,9633	1,3531	1,3474	1,3462
1.500	0,9471	1,3588	1,3428	1,3516

On peut en déduire les valeurs ci-dessous de $\partial n/\partial p$ (pour l'eau ordinaire) :

$\lambda = 0,436\ \mu$ $\qquad \partial n/\partial p = 1,48 \cdot 10^{-10}$ MKSA

$\lambda = 0,546\ \mu$ $\qquad \partial n/\partial p = 1,46 \cdot 10^{-10}$ MKSA

$\lambda = 0,579\ \mu$ $\qquad \partial n/\partial p = 1,42 \cdot 10^{-10}$ MKSA

Les propriétés réfringentes de D_2O différant peu de celles de H_2O, on peut prévoir pour l'eau lourde des valeurs du même ordre de grandeur. C'est bien ce qu'indique notre calcul théorique qui nous a donné :

$\partial n/\partial p = 1,43 \cdot 10^{-10}$ MKSA pour $\lambda = 0,589\ \mu$

Il est intéressant de noter que le calcul de $\partial n/\partial p$ aurait pu également être effectué en se plaçant à la température T'_m qui correspond au maximum d'indice de réfraction de l'eau lourde. Alors :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T = T'_m} = \left(1 + \frac{\nu}{n}\frac{\partial n}{\partial \nu}\right) \frac{n^2 - 1}{2n} \cdot \left[\chi - \frac{\alpha^2 T'_m}{\rho C}\right]$$

Mais il est facile de vérifier que : $\qquad \dfrac{\alpha^2 T'_m}{\rho C} \ll \chi$

et que par suite ce terme peut être négligé dans l'expression de $(\partial n/\partial p)_{T = T'_m}$.

Prenant, en effet, pour valeurs des différents paramètres :

$T'_m \sim 279°K$

$\alpha \sim 8,3 . 10^{-5}$ degré$^{-1}$

$\rho \sim 1,1 . 10^{3}$ kg/m^{3}

$C \sim 4,2 . 10^{3}$ J/kg/degré

on obtient : $\dfrac{\alpha^2 T'_m}{\rho C} \sim 4,1 . 10^{-13}$ MKSA

alors que χ est de l'ordre de $4,94 . 10^{-10}$ MKSA à 6°C ; $\dfrac{\alpha^2 T'_m}{\rho C \chi} \sim \dfrac{1}{1.000}$

δ) CALCUL DE LA DISCONTINUITE DE LA DERIVEE $\partial n/\partial T$ EN UN POINT DE TRANSITION.

La relation donnant la dérivée $\partial n/\partial T$ peut-être mise sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial T} = - a\alpha + b \frac{C\chi}{\alpha} - d \cdot \frac{C}{\alpha}$$

avec : $$a = \left(1 + \frac{\nu}{n} \frac{\partial n}{\partial \nu}\right) \frac{n^2 - 1}{2n}$$

$$b = \left(1 + \frac{\nu}{n} \frac{\partial n}{\partial \nu}\right) \frac{n^2 - 1}{2n} \frac{\rho}{T} = a \cdot \frac{\rho}{T}$$

$$d = \frac{\rho}{T} \frac{\partial n}{\partial p}$$

Or, nous avons vu qu'en un point de transition n est continu. Il s'ensuit que ρ et par suite les paramètres a , b et d sont eux-mêmes continus. Par contre, $\partial n/\partial T$ étant discontinu , il en est de même de l'une au moins des trois grandeurs C , α , χ .

En fait, la discontinuité de l'une de ces grandeurs entraîne nécessairement celle des deux autres. Nos expériences par analyse thermique différentielle indiquent en effet que l'entropie S est -de même que ρ - continue en un point de transition. Les formules d'EHRENFEST relatives aux transitions du second ordre sont donc applicables et permettent de relier les discontinuités de α et de χ par exemple à celle de C .

Si nous désignons par $\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)$, ΔC , $\Delta\alpha$ et $\Delta\chi$, les discontinuités que l'on observe lorsqu'on franchit un point de transition donné, par températures croissantes, nous avons :

$$\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) = - a \cdot \Delta\alpha - b \cdot \frac{C\chi}{\alpha^2} \cdot \Delta\alpha + b \frac{C}{\alpha} \Delta\chi + b \frac{\chi}{\alpha} \cdot \Delta C - \frac{d}{\alpha} \cdot \Delta C + d \frac{C}{\alpha^2} \Delta\delta$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta\alpha = \dfrac{\rho}{T \cdot \delta} \cdot \Delta C \\ \\ \Delta\chi = \dfrac{\rho}{T \cdot \delta^2} \cdot \Delta C \end{cases}$$

(EHRENFEST)

δ représente la dérivée dp/dT qui renseigne sur le déplacement de la température de la transition en fonction de la pression.

On obtient, après quelques calculs simples :

$$\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) = (d - b\chi) \left[\frac{C\rho}{\alpha T \delta} - 1\right] \cdot \frac{\Delta C}{\alpha} - \frac{\rho}{T\delta} \left[a - \frac{bC}{\alpha\delta}\right] \Delta C$$

Admettons pour simplifier que :

$$d - b\chi = \frac{\rho}{T} \left\{ \frac{\partial n}{\partial p} - \left(1 + \frac{\nu}{n} \frac{\partial n}{\partial \nu}\right) \frac{n^2 - 1}{2n} \cdot \chi \right\} \neq 0$$

(valeur au point T_m) ce qui est parfaitement justifié ainsi que nous l'avons vu à propos du calcul de $\partial n/\partial p$. Alors :

$$\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) = - \frac{\rho}{T\delta} \left[a - \frac{bC}{\alpha\delta}\right] \cdot \Delta C$$

ou encore :

$$\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) = -\left(1 + \frac{\nu}{n}\frac{\partial n}{\partial \nu}\right)\frac{n^2-1}{2n}\frac{\rho}{T\delta}\left[1 - \frac{\rho C}{T\alpha\delta}\right]\Delta C$$

soit :

$$\boxed{\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) = K \,.\, \Delta C}$$

avec :

$$K = -\left(1 + \frac{\nu}{n}\frac{\partial n}{\partial \nu}\right)\frac{n^2-1}{2n}\frac{\rho}{T\delta}\left[1 - \frac{\rho C}{T\alpha\delta}\right]$$

Le calcul numérique du coefficient K , en un point de transition donné, implique la connaissance de $\delta = dp/dT$. Or, nous avons vu que l'on observe des transitions tous les 4°C environ et que l'une des températures de transition coïncide avec la température de fusion de la glace lourde. Il est donc permis de penser que l'on doit avoir une estimation correcte de δ , quel que soit le point de transition considéré, en prenant la valeur qui correspond à l'équilibre solide $\rightleftarrows$ liquide. On sait que $\delta < 0$. Il en résulte donc que $K > 0$. Autrement dit, $\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)$ et ΔC sont de même signe. Comme $\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) < 0$ lorsqu'on franchit un point de transition par températures croissantes, on doit avoir $\Delta C < 0$ dans les mêmes conditions.

L'ordre de grandeur de $\Delta\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)$ est $-1,5 \,.\, 10^{-5}$ degré$^{-1}$.

Déduisons en la valeur de ΔC à $T = 293°K$.

Si l'on prend pour valeurs des différents paramètres :

$\rho = 1,10 \,.\, 10^3$ kg/m^3

$C = 1,01$ Cal/g/degré $= 4,22 \,.\, 10^3$ J/kg/degré

$\alpha = 12,8 \,.\, 10^5$ degré$^{-1}$

$m = 1,01$

$\delta = \frac{dp}{dT} = -1,25 \,.\, 10^7$ MKSA

on trouve :

$K = 0,88 \,.\, 10^{-6}$ MKSA

On peut donc prévoir théoriquement une discontinuité de C dont l'ordre de grandeur sera :

$$\Delta C \sim -17 \text{ J/kg/degré} = -4 . 10^{-3} \text{ Cal/g/degré}$$

Or l'expérience montre que la chaleur spécifique de l'eau lourde présente un minimum vers 100°C . Elle décroît donc entre 4°C et 100°C. Supposons que les variations ainsi observées soient précisément dues aux discontinuités qui se produisent aux différents points de transition. La variation de C entre 4°C et 20°C , déduite des données de la littérature est de : $-1.06 . 10^{-2}$ Cal/g/degré. L'intervalle de températures considéré comprenant quatre transitions, il faudrait attribuer à chacune d'elles une discontinuité moyenne au moins égale à :

$$\Delta C \sim -2,7 . 10^{-3} \text{ Cal/g/degré.}$$

En effet, dans l'hypothèse faite, l'influence des transitions, serait de masquer l'accroissement normal de C en fonction de T . Par suite, la valeur de ΔC déduite des données expérimentales serait trop faible.

En conclusion, on voit que l'hypothèse formulée mérite de retenir l'attention. Bien que les calculs que nous avons développés n'aient pas d'autre prétention que de servir de guide dans la poursuite de ces recherches, ils fournissent néanmoins pour ΔC un signe correct et un ordre de grandeur parfaitement acceptable.

Notons enfin que les formules d'EHRENFEST permettent de calculer les ordres de grandeurs de $\Delta\alpha$ et de $\Delta\chi$. On trouve ainsi, à T = 293°K

$$\Delta\alpha \sim 5,1 . 10^{-6} \text{ degré}^{-1}$$
$$\Delta\chi \sim -4,1 . 10^{-13} \text{ MKSA}$$

Les variations relatives des différentes grandeurs permettent de se rendre mieux compte de l'importance des transitions.

On trouve à 293°K :

$$\left| \frac{\Delta C}{C} \right| \sim \frac{4}{1.000} \qquad \left| \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right| \sim \frac{4}{100} \qquad \left| \frac{\Delta\chi}{\chi} \right| \sim \frac{1}{1.000}$$

On comprend que de telles variations soient pratiquement inaccessibles par des expériences directes.

B - CONDUCTIMÉTRIE.

α) RAPPELS THEORIQUES.

Nous admettrons que les variations, en fonction de la température, de la conductivité χ du binaire liquide - et par suite, de la résistance R de la cellule de mesure - peuvent être représentées par des expressions de la forme :

$$\chi = \chi_o \, e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$R = R_o \, e^{\frac{E}{kT}}$$

χ_o et R_o représentant des constantes (dans la mesure où l'intervalle de températures considéré n'est pas trop étendu) et E un paramètre ayant les dimensions d'une énergie, appelée énergie d'activation de conductivité (J. FRENKEL, 1947). k représente la constante de Boltzmann :

$$k = 8,617 . 10^{-5} \text{ en eV/degrés Kelvin}$$

On en déduit que la courbe représentant les variations de Log R en fonction de 1/T doit être une droite, si l'énergie d'activation de la solution conserve une valeur constante dans l'intervalle de températures considéré. Lorsque ce dernier est peu étendu (c'est le cas entre deux températures de transition successives) les variations de R en fonction de T sont aussi, pratiquement, linéaires.

Or, nous avons vu que les courbes expérimentales R (T) se composent de plusieurs segments de droite qui se coupent tous les 4°C environ.

Il en résulte que l'énergie d'activation d'une solution donnée conserve une valeur constante entre deux températures de transition successives, mais subit par contre une discontinuité en chaque point de transition.

β) VALEURS DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE CONDUCTIVITE.

Les valeurs de E , déduites des déterminations du paragraphe (III, 2) sont consignées dans le tableau XV.

On constate qu'à température fixe, E diminue lorsque la teneur en sel du binaire augmente et qu'à concentration fixe, E croît lorsque la température s'abaisse.

Dans l'intervalle de concentrations et de températures considéré ($g < 17,3\%$ $-12°C < T < 15°C$), E reste compris entre $0,13$ eV et $0,21$ eV.

On peut considérer que les énergies d'activation sont connues à mieux que $\pm 5 . 10^{-3}$ eV près.

γ) DISCONTINUITES DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE CONDUCTIVITE.

L'énergie d'activation subit, à chaque transition, une discontinuité ΔE qui peut être déduite des valeurs qu'elle prend de part et d'autre du point de transition considéré.

Les valeurs de ΔE ainsi calculées sont consignées dans le tableau XVI.

L'examen de ce tableau révèle une forte dispersion des résultats. Il n'y a pas lieu de s'en étonner. En effet, si les énergies d'activation sont connues avec une assez bonne précision (à 3 % près) il n'en est pas de même de leurs discontinuités.

Toutefois, un dépouillement statistique des valeurs de ΔE (53 au total) permet de mettre en évidence une valeur plus probable de $0,010$ eV, de l'ordre de grandeur de $1/2$ kT aux températures d'expérimentation ($0,012$ eV). (Figure 18).

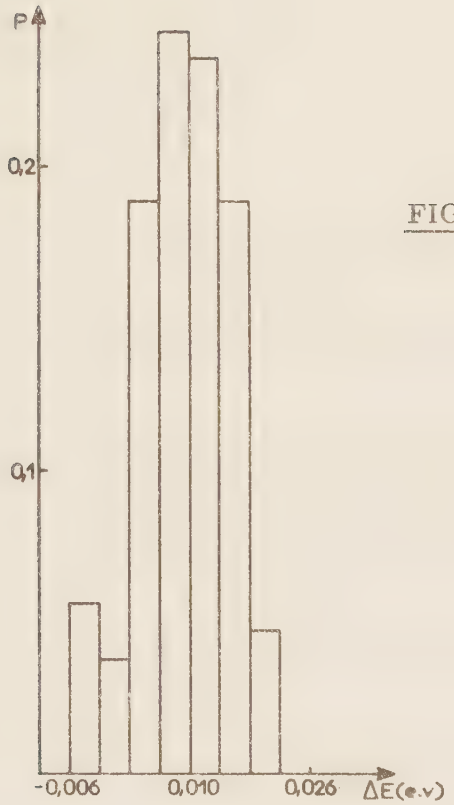


FIGURE 18

Ainsi, l'accroissement de l'énergie d'activation de conductivité à concentration constante, lorsque la température s'abaisse, se fait par sauts discontinus, de l'ordre de 1/2 kT , tous les 4°C environ. Cet accroissement de E peut être attribué à un renforcement de l'état d'ordre au sein du liquide. Les résultats obtenus semblent indiquer que le passage de l'état liquide à l'état solide se fait par toute une série d'états quantifiés du liquide.

5 . CONCLUSIONS

L'étude, par conductimétrie et par réfractométrie, du binaire KCl - D_2O soumis à un refroidissement révèle l'existence de discontinuités des dérivées $\partial\chi / \partial T$ et $\partial n / \partial T$ à des températures bien déterminées.

Reportés dans le diagramme de phases du binaire (Figure 19) ces points de discontinuité se répartissent :

- soit sur la courbe normale de congélation.
- soit sur des courbes qui s'en déduisent par des translations successives de $\pm$ 4°C environ.
- soit sur l'isotherme relative au maximum de densité de l'eau lourde.

Il est donc logique de penser qu'ils correspondent à des transitions du binaire liquide.

L'étude théorique de ces résultats montre que les discontinuités de $\partial\chi / \partial T$ et de $\partial n / \partial T$ entraînent des discontinuités de l'énergie d'activation de conductivité E, de la chaleur spécifique à pression constante C, du coefficient de dilatation α et du coefficient de compressibilité isotherme χ. Autrement dit, les transitions mises en évidence présentent <<certains>> caractères distinctifs des transitions du second ordre, la réserve formulée venant de ce que la forme des transitions dépend de différents facteurs que nous ne savons pas, pour l'instant, maîtriser.

A la lumière de ces résultats, la courbe de congélation du binaire apparait comme une courbe de transition particulière, et il en est sans doute de même de la courbe d'hypercongélation limite Γ_c. Ainsi, l'effet du refroidissement serait de renforcer l'état d'ordre et les phénomènes coopératifs au sein du liquide. Le changement d'état du premier ordre se produirait dès que ces phénomènes coopératifs auraient atteint une certaine importance ;

dans le cas contraire, on observerait seulement les transitions plus subtiles que nous avons trouvées.

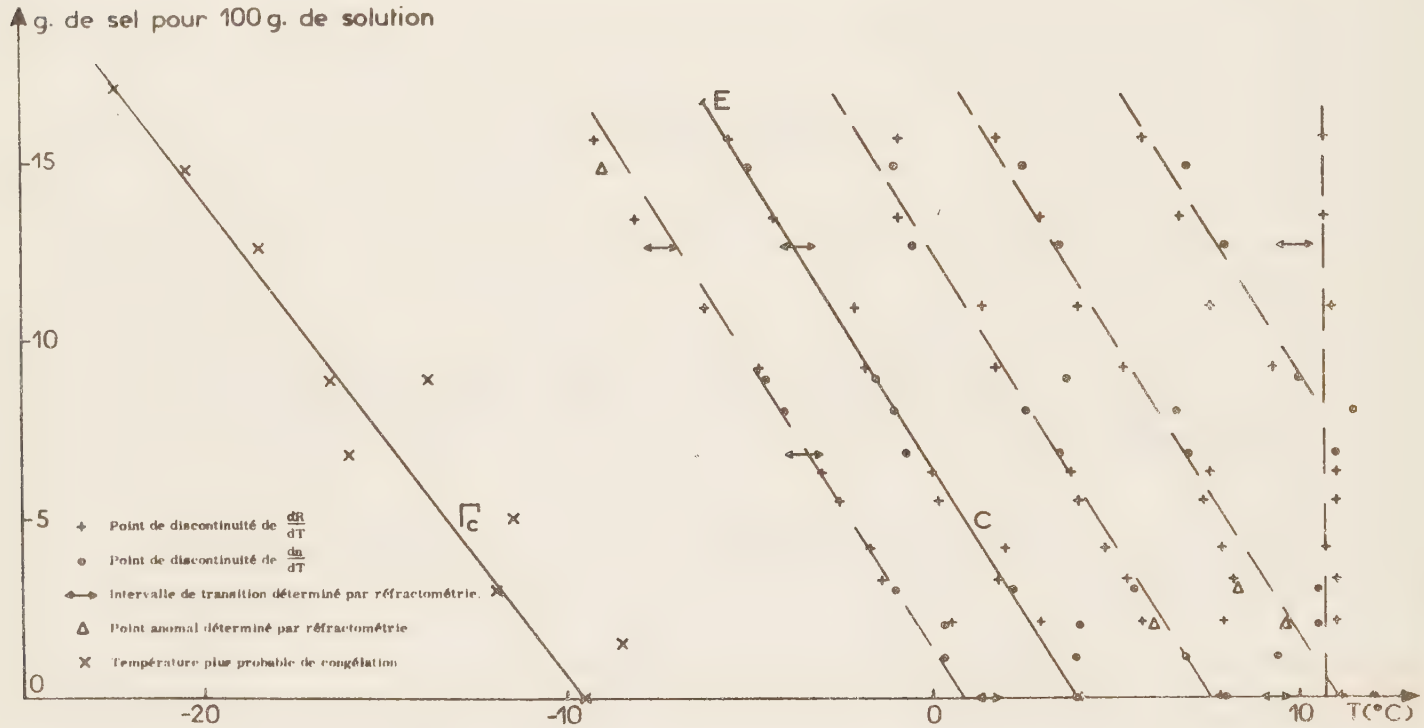


FIGURE 19

Le résultat sans doute le plus important qui se dégage de notre travail est l'aspect quantifié des phénomènes : le passage de l'état liquide à l'état solide mettrait en jeu toute une série d'états quantifiés du liquide.

Une étude des propriétés diélectriques de l'eau surfondue et de la glace obtenue par voie irréversible poursuivie au laboratoire en basses fréquences et dans la bande des 3 cm par J.P. LE PETIT , J. LACHAISE et G. EVRARD (1968 et résultats à publier) semblent confirmer cette dernière conclusion.

CONCLUSIONS GENERALES

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S

L'étude de la surfusion de l'eau lourde nous a permis de mettre en évidence des seuils plus probables de congélation compris entre deux températures limites, dont la plus basse -36°C peut être observée pour des volumes de liquide de quelques microns cubes et la plus élevée -9, 8°C pour des volumes de quelques centimètres cubes.

Les surfusions qui leur correspondent

39, 8°C 32, 8°C 27, 3°C 24, 3°C 20, 3°C 18°C 13, 6°C

sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à celles que d'autres auteurs avaient trouvées pour l'eau ordinaire. De plus, ces surfusions étant inversement proportionnelles à n = 4 , 5 , 6 , 7 , 8 et 9 , il semble que les températures plus probables de congélation trouvées forment une suite quantifiée. La théorie des seuils, développée par C. LAFARGUE en 1952, permet d'interpréter l'ensemble de ces résultats.

Par ailleurs, l'étude de la surfusion du binaire H_2O - D_2O montre que la capacité de surfusion de D_2O n'est pratiquement pas altérée par l'addition d'eau ordinaire, contrairement aux affirmations de certains auteurs.

Enfin, l'analyse par différentes techniques (analyse thermique différentielle, conductimétrie et réfractométrie) du binaire KCl - D_2O , soumis à un refroidissement progressif, nous a permis de mettre en évidence, dans le diagramme de phases du binaire, l'existence de courbes d'hypercongélation associées aux seuils limites de rupture de surfusion de l'eau lourde et celle de courbes de transitions à l'état liquide, - aussi bien dans le domaine d'existence des solutions sous-saturées que dans celui des solutions surfondues - . La courbe normale de congélation du diagramme de phases apparait comme une courbe de transition particulière, observable lorsque le liquide peut être maintenu en surfusion. Toutes les courbes mises en évidence se déduisent approximativement les unes des autres par des translations parallèlement à l'axe des températures,

l'amplitude de la translation étant de 4°C pour deux courbes de transition voisines.

L'analyse théorique de ces résultats conduit à penser que les transitions observées présentent <<certains>> caractères relatifs aux transitions du second ordre (continuité de l'entropie et du volume spécifique ; discontinuité des chaleurs spécifiques et des coefficients de dilatation et de compressibilité). Toutefois leur forme peut dépendre de différents facteurs dont il reste à préciser la nature.

Ces transitions correspondraient à des renforcements de l'état d'ordre et des phénomènes coopératifs au sein du liquide ; le changement d'état du premier ordre n'interviendrait que si ces effets coopératifs présentent une importance suffisante (courbes de congélation normale et d'hypercongélation). Un moyen de renforcer ces effets coopératifs consiste évidemment à refroidir le liquide à pression constante. Il est permis de penser qu'on arriverait au même résultat, à température fixe, en soumettant le liquide à des pressions suffisamment élevées. Un pont se trouve ainsi jeté entre les diagrammes d'équilibre sous pression et les propriétés des liquides métastables.

L'aspect quantifié des phénomènes ressort nettement de l'ensemble des résultats ci-dessus : il est probable que l'on passe de l'état liquide à l'état solide par toute une série d'états quantifiés du liquide.

Cette étude s'intègre dans un vaste programme de recherches poursuivies au Laboratoire de Thermodynamique de la Faculté des Sciences de PAU sur la structure de l'état liquide. Les conclusions rapportées dans ce travail semblent confirmées par l'étude des propriétés d'autres liquides, stables ou métastables, et des solides obtenus par voie irréversible.

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

ABJEAN R. - JOHANNIN-GILLES A. - MEHU A. 1967 J. Chim. Phys. 63 p. 1569

AKHUTIN A. V. - FIGUROVSKII N. A. - KOMAROVA T. A.
1964 Zh. Fiz. Khim. 38 (2) p. 387

ARMSTRONG 1911 Proc. Roy. Inst. 19 p. 389

ARMAN J. - MONGE P. 1968 Colloque International sur les Propriétés des Etats métastables PAU
Réf. Bulletin signalétique : 30.160.1639

AXELROD E. H. - HORNE R. A. 1964 J. Chem. Phys. 40 (6) P. 1518

BABIN L. 1966 Thèse de Doctorat d'Etat (BORDEAUX-PAU)

BAKER W. N. - LA MER V. K. 1934 J. Am. Chem. Soc. 56 p. 2641

BARTHOLOME E. - CLUSIUS K. 1935 Z. Phys. Chem. B-28 p. 167

BERGER E. Résultats à publier.

BONED C. 1967 Diplôme d'Etudes Supérieures (BORDEAUX-PAU)

BRETON A. M. 1967 Diplôme d'Etudes Supérieures (BORDEAUX-PAU)

BRIDGMAN P. W. 1912 Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 47 p. 441
1935 J. Chem. Phys. 3 p. 599

BURLAKOVA N. I. - EFANOV L. N. - KIRGINTSEV A. N.
1961 Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. SSSR 2 p. 39

CHANG T. L. 1944 Science 100 p. 29

CHANG T. L. - CHIEN J. Y. 1941 J. Am. Chem. Soc. 63 p. 1709

CHANG T. L. - RIESENFELD E. H. 1936 Z. Phys. Chem. B-33 p. 120

CLAUSSE D. - M. SAVOIGNAC 1968 Colloque International sur les Propriétés des états Métastables - PAU -
Référence Bulletin Signalétique : 30.160.1639

DANFORD M. D. - LEVY H. A. - NARTEN A. H.
1966 O. R. N. L. - 3997 - UC - 4 - Chemistry

DEFFET L. TIMMERMANS J. 1935 C.R. Académie Sc. PARIS 200 p. 1661

DELAGE L. 1969 Thèse de Doctorat (BORDEAUX-PAU)

DELAGE L. - DUBOIS J. 1968 Colloque International sur les Propriétés des Etats métastables - PAU- Réf. Bul. Sign. : 30.160.1639

DOLGAYA O.M. - PAMFILOV A.V. 1963 Zh. Fiz. Khim 37 p. 1800

EFANOV L.N. - KIRGINTSEV A.N. 1966 Zh. Fiz. Khim 40 (2) p. 508

EICHELBERGER W.C. - LA MER V.K. - UREY H.C. 1934 J. Am. Chem. Soc. 56 p. 248

EIGEN M. - EUKEN A. 1951 Z. Elektrochem. 55 p. 343

EVRARD G. 1968 Colloque International sur les Propriétés des Etats métastables - PAU - Réf. Bul. Signalétique : 30.160.1639

EYRING H. - GROSH J. - JHON M.S. - REE T. 1966 J. Chem. Phys. 44 (4) p. 1465

FALK M. - KELL G.S. 1966 Science 154 (3752) p. 1013

FARRANDO A. 1968 Thèse de Doctorat (BORDEAUX-PAU)

FEHER F. 1939 Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72 p. 1778

GIAUQUE W.F. - STOUT J.W. 1936 J. Am. Chem. Soc. 58 p. 1144

GIGUERE P.A. - PHIBBS M.K. 1951 Can. J. Research B - 29 p. 173

HARRAN F. 1967 Diplôme d'Etudes Supérieures (BORDEAUX-PAU)

HAIDER Z. - QURASHI MM. - QURESHI TAYEB M. 1966 Pakistan J. Sc. and Indust. Research 9 (1) p. 1

HENAUT-ROLAND M. - ROZENTAL D. - TIMMERMANS J. 1936 C.R. 202 p. 1061

HORNE R.A. - JOHNSON D.S. 1967 J. Phys. Chem. 71 (6) p. 1936

JAFFRAY J. 1948 Annales Physique 3 p. 5

JOHANNIN - GILLES A. - MEHU A. 1970 J. Chim. Phys. 67 p. 19

KEMP J.D. - LONG E.A. 1936 J. Am. Chem. Soc. 58 p. 1829

LAFARGUE C. 1951 C.R. Académie Sc. 230 p. 2022
1952 Thèse de Doctorat d'Etat (PARIS)
1953 Bull. Obs. Puy de Dôme 1 p.12

LECHENAUD J. 1968 Thèse de Doctorat (BORDEAUX-PAU)

LE PETIT J.P. 1968 Colloque International sur les Propriétés des Etats métastables - PAU - Réf. Bul. Sign. : 30.160.1639

LERE-PORTE M 1965 Diplôme d'Etudes Supérieures (BORDEAUX-PAU)

LERE-PORTE M. - LOUDET G. 1968 Colloque International sur les Propriétés des états métastables - PAU - Réf. Bul. Sign. : 30.160.1639

LEWIS G.N. - MacDONALD R.T. 1933 J. Am. Chem. Soc. 55 p.3057

LONGSWORTH L.G. 1937 J. Am. Chem. Soc. 59 p.1483

LOUDET G. 1968 Diplôme d'Etudes Supérieures (BORDEAUX-PAU)

LUCAS R. 1967 C.R. Académie Sc. PARIS 265 p.1161

MADONNA L.A. - PEAKE S.L. - POUND G.M. 1953 J. Colloïd. Sci. 8 p.187

MENZIES A.W.C. 1936 J. Am. Chem. Soc. 58 p.934

MENZIES A.W.C. - SHEARMAN R.W. 1937 J. Am. Chem. Soc. 59 p.185

MONGE P. 1968 Thèse de Doctorat d'Etat (BORDEAUX-PAU)

NEMETHY G. - SHERAGA H.A. 1964 J. Chem. Phys. 41 p.680

NIWA K. - SHIMAZAKI E. 1940 J. Faculty of Science, Hokkaido Imperial University, Ser. III , Vol. III n° 2

PERAULT G. 1964 Thèse de Doctorat d'Etat (STRASBOURG)

REDLICH O. - ZENTNER J. 1936 Monatsh 68 p.407

REESS J. 1968 Thèse de Doctorat (BORDEAUX-PAU)

ROSEN J.S. 1947 J. Opt. Soc. Am. 37 p.932

STARONKA L. 1939 Roczniki Chem. 19 p.317

SWIFT E. 1939 J. Am. Chem. Soc. 61 p.198
J. Am. Chem. Soc. 61 p.1293

TURNBULL D. - FISHER J.C. 1949 J. Chem. Phys. Lancaster - Pa - 17 p.71

VINCENT 1902 Proc. Roy. Soc. 69 p.422
Phys. Rev. 15 p.129

VOLMER M. 1939 Zinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig, Th. Steinkoff

WYNNES - JONES W.F.K. 1935 J. Chem. Phys. 3 p.197

XANS P. 1970 Thèse de Doctorat d'Etat (BORDEAUX-PAU)

ZHELEZNYI B.V. 1969 Russ. J. Phys. Chem. 43 (9) p.1311

OUVRAGES GENERAUX CONSULTES

ADAMCZEWSKI I. (1968) .

Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides - Masson - PARIS

BRILLOUIN L. (1960).

Les tenseurs en mécanique et élasticité - Masson - PARIS

FRENKEL J. (1955).

Kinétic theory of liquids, Dover Publications, Inc NEW-YORK

LANDAU L. - LIFCHITZ E. (1967)

Physique statistique - Editions de MOSCOU

LANDOLT-BÖRNSTEIN (1960).

6 Auflage II Band 2 teil Bandteil a
Springer-Verlag/Berlin-Gottingen-Heildelberg

LANDOLT-BÖRNSTEIN (1961).

6 Auflage II Band 4 teil Kalorische Zustandsgrössen
Springer-Verlag/Berlin-Gottingen-Heildelberg

LANDOLT-BÖRNSTEIN (1962).

6 Auflage II Band 8 teil Optische Konstanten
Springer-Verlag/Berlin-Gottingen-Heildelberg

LANDOLT-BÖRNSTEIN (1967) .

6 Auflage IV Band Technik 4 teil Wärmetechnik bandteil a
Springer-Verlag/Berlin-Gottingen-Heildelberg.

PASCAL P. (1956).

Nouveau traité de chimie minérale tome I, Masson - PARIS.

TABLEAUX DE RESULTATS

TABLEAU I *Etude de la surfusion d'émulsions d'eau lourde dans les huiles de silicone :*
Températures plus probables de congélation observées expérimentalement ..... p. 1

TABLEAU II *Etude de la surfusion d'émulsions d'eau lourde dans les huiles de silicone :*
Dépouillement statistique des résultats consignés dans le tableau I ..... p. 7

TABLEAU III *Etude de la surfusion de l'eau lourde (volumes de 2 cm^3) :*
Températures de congélation observées au cours de trois cycles successifs de refroidissement et de réchauffement ..... p. 8

TABLEAU IV *Etude de la surfusion de l'eau lourde (volumes de 2 cm^3) :*
Dépouillement statistique des résultats consignés dans le tableau III p.10

TABLEAU V *Etude de la surfusion du binaire H_2O - D_2O (volumes de quelques microns cubes):* p.11

TABLEAUX VI *Etude de la surfusion du binaire H_2O - D_2O (volumes de 2 cm^3) :*
Températures de congélation observées expérimentalement pour différentes concentrations en H_2O ... p.12

TABLEAUX VII *Etude de la surfusion du binaire H_2O - D_2O (volumes de 2 cm^3) :*
Dépouillement statistique des résultats consignés dans les tableaux VI p.16

TABLEAUX VIII *Etude de la surfusion du binaire H_2O - D_2O (volumes de 2 cm^3) :*
Températures de congélation observées après un vieillissement de la solution de 2 ans p.21

TABLEAUX IX *Etude de la surfusion du binaire H_2O - D_2O (volumes de 2 cm^3) :*
Dépouillement statistique des tableaux VIII p.24

TABLEAU X *Etude de la surfusion du binaire KCl - D_2O (volumes de quelques microns cubes):* p.29

TABLEAUX XI *Etude de la surfusion du binaire KCl - D_2O (volumes de 2 cm^3) :*
Températures de congélation observéées pour des solutions de différentes concentrations p.30

TABLEAUX XII *Etude de la surfusion du binaire KCl - D_2O (volumes de 2 cm^3) :*
Dépouillement statistique des tableaux XI p.34

TABLEAUX XIII *Etude, par conductimétrie, du binaire KCl - D_2O :* p.42

TABLEAUX XIV *Etude, par réfractométrie, du binaire KCl - D_2O :* p.52

TABLEAUX XV *Etude, par conductimétrie, du binaire KCl - D_2O :*
Valeurs de l'énergie d'activation en fonction de la température pour des solutions de différentes concentrations p.55

TABLEAU XVI *Etude, par conductimétrie, du binaire KCl - D_2O :*
Valeurs des discontinuités de l'énergie d'activation observées pour des solutions de différentes concentrations p.57

TABLEAU I

ETUDE DE LA SURFUSION D'EMULSIONS D'EAU LOURDE DANS DES HUILES DE SILICONE :

TEMPERATURES PLUS PROBABLES DE CONGELATION OBSERVEES EXPERIMENTALEMENT

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)		
1	-32		
2	-31, 5		
3	-31, 5		
4	-31, 5		
5	-31, 2		
6	-32		
7	-32		
8	- 9	-12	-32, 5
9	- 9	-12	-33, 5
10	-28, 2		
11	-10, 5	-29, 5	-33
12	- 8, 5	-28	-32
13	- 9, 5	-29, 6	
14	-11	-29, 8	
15	- 6	-10	-33, 5
16	-12	-34	
17	- 9, 4	-29, 5	-33, 3
18	- 7	-33	
19	-33		
20	-11, 8	-32, 5	
21	-10	-33	
22	-10	-33	
23	-32, 6		
24	-33		
25	-32, 8		
26	-32, 5		
27	-32		

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)		
28	-34		
29	-32, 5		
30	-25, 4		
31	-13, 8		
32	-13, 5		
33	-17		
34	- 6	- 9, 4	-17, 8
35	- 9, 2	-14, 5	
36	-10, 5	-14, 4	
37	- 9, 2		
38	-11, 5	-16, 4	
39	-16, 5		
40	- 9, 2		
41	-12,2		
42	- 9, 5	-20, 5	
43	- 8, 5		
44	-20		
45	-18, 5		
46	-24		
47	- 8, 2		
48	- 8, 2	-19	
49	-10	-16, 8	
50	- 7, 4	- 9, 6	-17
51	-13, 5		
52	-18, 6		
53	-18, 2		
54	-16, 7		

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)	
55	-16, 4	
56	-26	
57	-21, 5	
58	-18, 8	
59	-18	
60	-16	
61	-13, 5	-16, 8
62	-15, 2	
63	- 8	-18, 4
64	- 8	
65	- 8, 6	-19, 4
66	-20	
67	-16, 8	
68	-16, 4	
69	-16, 5	
70	-10, 4	-17
71	-21, 6	
72	-16	
73	-16, 6	
74	-19, 6	
75	-14, 5	-23
76	-14, 4	-23, 6
77	-10, 2	-22, 2
78	- 9, 2	
79	-22, 8	
80	-10	-19
81	-14	
82	- 9	-14, 8
83	- 8, 6	-15, 4
84	-21, 6	
85	-23	
86	-20, 4	
87	-17, 8	
88	-16	
89	-16, 8	

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)	
90	-17	
91	-15, 8	
92	-13, 5	
93	-17	
94	-19, 6	
95	-23	
96	-18, 4	
97	-18, 8	
98	-14, 4	
99	-11	-21, 4
100	-15, 4	
101	-18, 4	
102	-18	
103	-21, 4	
104	-23, 5	
105	-22, 8	
106	-15, 2	
107	-17	
108	-15, 8	
109	-15	
110	-13, 5	
111	- 9, 6	
112	-12, 6	
113	-12, 8	
114	-24	
115	-10, 2	-22, 8
116	- 9, 4	-21, 6
117	-10, 7	-20, 4
118	-21, 8	
119	-28, 5	
120	-26	
121	-29, 4	
122	-30	-32
123	-32, 4	
124	-32, 8	

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)		
125	-32, 6		
126	-32, 8		
127	-32, 8		
128	-29		
129	-33		
130	-32, 6		
131	-32, 7		
132	-32, 7		
133	-32, 7		
134	-32, 7		
135	-33		
136	-32, 7		
137	-32, 7		
138	-32, 7		
139	- 6, 2	-33	
140	-13	-31, 5	
141	-11, 5	-32, 4	
142	- 9, 6	-32	
143	-32		
144	-23, 6	-32, 4	
145	-23, 6		
146	-20, 6		
147	-21, 8		
148	-31, 5		
149	-10, 4	-32, 7	
150	-32		
151	-28, 6		
152	-32, 6		
153	-11, 6	-24, 6	
154	-11, 4	-21	
155	-11, 4	-21, 4	
156	- 9, 4	-16, 4	
157	- 9, 8	-20	
158	-10	-19, 8	
159	-10	-24, 5	

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)		
160	-10, 6		
161	- 9, 2	-10, 4	-20, 4
162	-10, 4	-17, 8	
163	-10	-15, 4	
164	-10	-15	
165	-10, 4	-14, 7	
166	- 9	-15, 4	
167	- 8, 2	- 9, 4	-13
168	- 8, 4	-13, 8	
169	-10, 2	-13, 7	
170	-10	-14, 8	
171	-10	-13, 6	
172	- 7, 4	-14, 4	
173	-10	-21, 8	
174	- 5, 4	-23	
175	-14		
176	- 6, 4	-15	
177	- 6, 8	-13, 6	
178	- 6, 5	-15	
179	-16		
180	-10	-16	
181	-23, 2		
182	-21, 6		
183	-16		
184	-20, 2		
185	-27, 2		
186	-27, 5		
187	-27, 5		
188	-26, 4		
189	-28, 2		
190	-27, 4		
191	-26, 2		
192	-32, 7		
193	-33		
194	-29, 8		

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)	
195	-27, 8	
196	-29, 2	
197	-28, 5	
198	-29, 6	
199	-28	
200	-27	
201	-33, 4	
202	-28	
203	-24, 6	
204	-26	
205	-25, 4	
206	-11	-24
207	-25	
208	-25, 6	
209	-24	
210	-24	
211	-28, 6	
212	-30, 4	-32, 7
213	-29	
214	-29, 4	
215	-27, 2	
216	-29	
217	-24, 6	
218	-30	
219	-28, 6	
220	-26	
221	-26, 2	
222	-26, 4	
223	-27	
224	-28	
225	-26	
226	-29, 4	-32, 6
227	-32, 8	
228	-32, 8	
229	-10	-22

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)		
230	-10, 6	-20, 2	
231	-16, 8		
232	-10	-19	
233	-10	-19	
234	- 9	-16	
235	- 9, 4	-16, 2	
236	- 8, 8	-16, 8	
237	-15		
238	-10	-17	
239	- 9	-17, 6	
240	- 9, 6	-16, 4	
241	-10, 4	-17, 8	
242	-10, 6	-19, 8	
243	- 9, 6	-17	
244	-10, 8	-19, 4	
245	-10, 6	-13	-22
246	-21, 8		
247	-18, 4		
248	-18		
249	-16, 2		
250	-16		
251	-20, 4		
252	-33		
253	-19, 3	-24	
254	-22		
255	- 7, 2	-21	
256	- 9, 2	-19, 3	
257	-23, 6		
258	-23, 5		
259	-23, 6		
260	-25		
261	-24, 6		
262	-10, 6	-23, 5	
263	-12, 2	-22, 4	
264	-23, 2		

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)	
265	-11, 6	
266	-21	
267	-20, 4	
268	-20, 2	
269	-20, 6	
270	-20, 2	
271	-21	
272	-20, 7	
273	-20, 7	
274	-16, 4	
275	-17, 8	
276	-23, 8	
277	-20, 5	
278	-20, 2	
279	-19, 4	
280	-20, 2	
281	-20, 2	
282	-14	
283	-14, 2	
284	-13, 6	
285	-13, 2	
286	-14, 2	
287	-13, 6	
288	-14, 2	
289	-14, 5	
290	-14, 4	
291	-13, 2	
292	-13	
293	-14, 5	
294	-13, 5	
295	-14	
296	-14, 5	
297	-14, 5	
298	-29	
299	-30	-33, 4

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)	
300	-29	
301	-29, 6	-33
302	-33, 2	
303	-33, 6	
304	-33, 5	
305	-33, 2	
306	-33, 2	
307	-33, 2	
308	-33, 6	
309	-33, 6	
310	-33, 4	
311	-33, 6	
312	-33, 6	
313	-33, 2	
314	-33	
315	-33	
316	-33, 6	
317	-33, 5	
318	-33, 2	
319	-33, 6	
320	-33, 6	
321	-33, 6	
322	-33, 3	
323	-33, 2	
324	-33, 2	
325	-33, 4	
326	-24	
327	-24	
328	-23	
329	-23, 5	-34, 5
330	-29	-33, 5
331	-28, 5	-33
332	-27, 5	-33
333	-28	-35
334	-30	

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)
335	-30, 5
336	-28
337	-28
338	-29, 5
339	-28
340	-28
341	-28

Référence de l'expérience	Températures plus probables de congélation (en °C)	
342	-23, 5	
343	-23, 5	
344	-23	
345	-19, 5	-33, 5
346	-20, 5	
347	-21	
348	-20, 5	
349	-22, 7	

TABLEAU II

ETUDE DE LA SURFUSION D'EMULSIONS D'EAU LOURDE DANS DES HUILES DE SILICONE :

DEPOUILLEMENT STATISTIQUE DES RESULTATS CONSIGNES DANS LE TABLEAU I

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P=\frac{1}{N_t}\frac{\Delta N}{\Delta T}$	T, T+ ΔT(°C)	ΔN	$P=\frac{1}{N_t}\frac{\Delta N}{\Delta T}$
-5 -6	2	0,0044	-21 -22	16	0,0349
-6 -7	5,5	0,0120	-22 -23	10,5	0,0229
-7 -8	4,5	0,0098	-23 -24	21	0,0458
-8 -9	13	0,0284	-24 -25	10	0,0218
-9 -10	31,5	0,0688	-25 -26	6,5	0,0142
-10 -11	28	0,0611	-26 -27	7,5	0,0164
-11 -12	10	0,0218	-27 -28	13	0,0284
-12 -13	7,5	0,0164	-28 -29	16	0,0349
-13 -14	19	0,0415	-29 -30	17	0,0371
-14 -15	21,5	0,0469	-30 -31	4	0,0087
-15 -16	14,5	0,0316	-31 -32	10,5	0,0229
-16 -17	26	0,0568	-32 -33	40,5	0,0884
-17 -18	11,5	0,0251	-33 -34	38	0,0830
-18 -19	12,5	0,0273	-34 -35	2,5	0,0054
-19 -20	13,5	0,0295	-35 -36	0,5	0,0011
-20 -21	24	0,0524			

$N_t = 458$

TABLEAU III. -

ETUDE DE LA SURFUSION DE L'EAU LOURDE (VOLUMES de 2 cm^3)

TEMPERATURES DE CONGELATION OBSERVEES AU COURS DE TROIS CYCLES SUCCESSIFS DE REFROIDISSEMENT ET DE RECHAUFFEMENT

Référence de l'échantillon	Températures de congelation observées au Cours du (°C)			Référence de l'échantillon	Températures de congelation observées au Cours du (°C)		
	1er cycle	2è cycle	3è cycle		1er cycle	2è cycle	3è cycle
1	-11,2	-10,8	-10	27	- 9	- 9,4	- 9,4
2	-10	-10,2	-10,4	28	- 9,6	- 9,4	- 9,6
3	- 9,2	- 9	- 9,2	29	-10,6	- 8,6	- 9,8
4	- 9,4	- 8,6	- 7,6	30	- 6	- 6	- 6
5	- 9,4	- 9,6	- 9,6	31	-11,8	-11,8	-11,8
6	- 9,6	- 9,4	- 9,4	32	- 7,2	- 7,2	- 7,2
7	- 8	- 9	- 10,6	33	-10,6	-11	-11,6
8	-10,6	- 9,8	-10,4	34	- 9,2	-10	-10
9	- 9,8	- 9,8	-10,4	35	- 7,2	- 8	- 8
10	- 8,6	- 9,4	- 8,8	36	-11,4	-11,2	-11
11	- 8,6	- 7	- 7,6	37	- 8,2	- 9	- 8,6
12	-10	-10,2	-10,2	38	-10	-10	-10,4
13	-11,8	-11,6	-11	39	- 9,6	-10,6	-10,4
14	- 8,8	- 9,6	- 8,4	40	-11	-10,2	-10,6
15	-10,8	-11,2	-11	41	- 9,8	- 9,4	- 9,4
16	-10,2	- 9	- 9,2	42	- 5,8	- 5,4	- 5,8
17	- 6	- 7,4	- 8,4	43	- 8,6	- 8	- 9
18	-10,4	-10,6	- 9,8	44	- 9	- 9,4	- 9,6
19	-10,4	-10,6	-10,8	45	-10	-10,4	-10,6
20	- 9	- 8,8	- 9,4	46	- 8,8	- 9,8	- 9,8
21	- 4,8	- 4,6	- 3,6	47	- 9,6	-11,4	-10,6
22	-10,6	- 9,6	-10	48	- 9,2	- 9,2	- 9
23	- 9	- 9,2	- 8,8	49	- 9,6	- 10,2	- 10,6
24	- 7,2	- 8,8	- 8	50	- 8,8	- 9	- 9
25	- 9,2	- 8,8	- 9,2	51	- 8,8	- 9	- 9,2
26	- 9,6	- 9	- 8,8	52	-10,2	- 6,8	- 10,4

Référence de l'échantillon	Températures de congélation observées au Cours du (°C)			Référence de l'échantillon	Températures de congélation observées au Cours du (°C)		
	1er Cycle	2è cycle	3è cycle		1er cycle	2è cycle	3è cycle
53	-10,6	-10,2	- 8,8	69	- 9,4	- 9	- 9,4
54	- 9	- 9,6	-10,2	70	- 8,8	- 8,8	- 9,4
55	-10	-10,6	-10,4	71	- 9,4	- 9,4	-10,2
56	-11,8	-11,6	-11,8	72	- 9	- 7,2	- 8,8
57	-10	-10,4	-10,2	73	-10,4	-10,8	-10,2
58	-11,4	-11,8	-12	74	- 9	- 9,6	- 9,4
59	- 9	- 9,2	-10,2	75	- 3,2	- 5,8	- 3,2
60	- 7,6	- 7,8	- 7,8	76	-10	- 9,8	- 9,8
61	-10,8	-10,2	-10,4	77	- 6,8	- 6,8	- 6,6
62	- 9	- 9,2	- 9,4	78	- 9,2	- 9,6	- 9
63	- 7,6	- 9,6	- 9,8	79	- 9	- 9,4	- 9,8
64	- 9,8	- 9,4	- 7,6	80	- 9,4	- 9	- 8,8
65	-10,6	-10,6	- 9,4	81	-10	-10,6	-10,4
66	- 9,8	- 9,8	-10,2	82	- 9,2	- 9,2	- 9
67	- 9,8	-10,2	- 9,8	83	- 8,8	- 8,4	- 8,4
68	-10,4	-10	-10,2				

TABLEAU IV. -

ETUDE DE LA SURFUSION DE L'EAU LOURDE

(VOLUMES DE 2 cm^3)

DEPOUILLEMENT STATISTIQUE DES RESULTATS CONSIGNES DANS LE TABLEAU III

T, T + Δ T(°C)	Δ N	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = N/N_t$
- 2 - 3	0	0	- 3	0	0
- 3 - 4	3	0,0120	- 4	3	0,0120
- 4 - 5	2	0,0080	- 5	5	0,0200
- 5 - 6	6	0,0241	- 6	13	0,0522
- 6 - 7	6,5	0,0261	- 7	18	0,0722
- 7 - 8	17	0,0683	- 8	37	0,1485
- 8 - 9	41,5	0,1667	- 9	88	0,3534
- 9 - 10	90	0,3614	- 10	173	0,6947
- 10 - 11	63,5	0,2550	- 11	232	0,9317
11 - 12	19	0,0763	- 12	249	1
- 12 - 13	0,5	0,0020			

$N_t = 249$

TABLEAU V

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE $H_2O - D_2O$

(VOLUMES DE QUELQUES μ^3)

(g représente le pourcentage pondéral en eau)

g	Températures de Congélation observées (°C)	Température moyenne de congélation (°C)	Dispersion moyenne (°C)
0		- 33	
30	- 34 - 34 - 34,2 - 34 - 34 - 33,7 - 33,7 - 33,8	- 33,9	0,1
50	- 35,5		
60	- 35,4 - 35,4 - 35,4 - 35,4 - 35,2 - 35,8 - 35,4 - 35,4 - 35,2	- 35,4	0,1
100	- 37,2 - 37,2 - 37 - 37,4 - 37,2 - 37 - 37,2	- 37,2	0,1

TABLEAUX VI

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE H_2O-D_2O (VOLUMES DE 2 cm^3)

TEMPERATURES DE CONGELATION OBSERVEES EXPERIMENTALEMENT POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN H_2O

(g représente le pourcentage pondéral en eau)

T (°C)	g = 0								
- 8,6	- 7	- 8,2	- 9,2	- 9,8	- 8,6	- 9,8	- 8,2	- 9,2	- 9,2
- 8,6	- 7,2	- 8,4	- 8,6	- 9,8	- 8,6	-10	- 7,2	- 9	- 8,6
- 9,4	- 7	- 8,4	- 9,2	- 9,8	- 8,4	- 9,9	- 7,6	- 8,9	- 8,6
- 9,2	- 7	- 8,2	- 8,8	- 9,8	- 8,2	-10,2	- 7	- 9,2	- 8,6
- 9	- 7,2	- 8,2	- 9	- 9,4	- 8,4	-10	- 6,6	- 8,8	- 9
- 9,4	- 7,2	- 8	- 8,2	- 9	- 7,8	- 7,6	- 7,2	- 9	- 8,4
- 8,4	- 7	- 7,8	- 8	- 8,4	- 8	- 7,8	- 7,2	- 9	- 8,8
- 9	- 7,2	- 6,4	- 8	- 9,2	- 8,6	- 8,6	- 6,8	- 9,2	- 8,6
- 9,4	- 7,2	- 8,4	- 9,2	- 9,6	- 8,2	- 7,4	- 7	- 8,8	- 8,8
- 9,8	- 7,2	- 8,4	- 9,2	- 9	- 8,4	- 7,2	- 6,4	- 8,8	- 8,6
- 9,2	- 8,4	- 6,6	- 9,4	- 9,8	- 9,4	- 8	- 6,8	- 9	- 8,6
- 9,2	- 8,6	- 6,8	- 9,4	-10,2	- 9,6	- 8,4	- 7,6	- 8,4	- 9,2
- 8,4	- 8,6	- 6,6	- 9,2	-10	- 9,2	- 8,6	- 7	- 8,9	- 9,2
- 8,6	- 8	- 7	- 8,4	- 9,8	- 9,2	- 9,6	- 7	- 8,6	- 8,6
- 6,6	- 8	- 6,8	- 8,6	- 9,9	- 9,8	- 9,4	- 7,2	- 8,8	- 9
- 6,6	- 7,8	- 6,6	- 8,6	-10	- 9,2	- 8,2	- 7,6	- 9,2	- 9,2
- 6,2	- 8	- 6	- 9,4	-10,2	- 8,6	- 8,4	- 6	- 8,4	- 8,6
- 6,4	- 8,6	- 6,2	- 8,6	-10,2	- 9,2	- 9	- 6,2	- 9,2	- 8,8
- 8,8	- 7,8	- 7	- 8,6	- 9,6	- 9,2	- 9	- 7,2	- 9,4	- 9,2
- 7,8	- 7,8	- 6,4	- 7,8	- 9,2	- 9,2	- 9,2	- 7	- 5,6	- 8,9

T(° C)									
			g = 30						
-10, 2	- 5, 6	-10	-10	-11, 4	- 9, 5	-10, 4	- 6, 2	- 9, 6	-10, 2
- 9, 4	- 9, 2	-10	- 9, 9	-11, 2	- 8, 9	-10, 8	- 5, 6	- 9, 4	-10, 4
- 9, 6	-10, 4	-10, 2	- 9, 8	-11, 2	- 9, 6	-11, 2	- 6, 4	- 9, 2	- 9, 9
-10, 4	-10, 4	-10, 2	-10	-10, 8	- 9, 9	-10, 9	- 5	- 8, 6	-10, 2
- 9, 4	-10	-10, 2	-10	-10, 8	- 8, 8	-10, 8	- 5, 4	- 9, 2	-10, 4
- 9, 2	-10, 2	- 7, 4	-10	-11, 4	- 9, 2	-10, 6	- 5, 4	- 7, 8	-10, 4
- 9, 2	-10, 2	- 7, 2	- 9, 6	-11, 2	- 8, 2	-10, 6	- 5, 4	- 9, 2	-10, 4
- 9, 2	-10, 4	-10, 4	-10, 2	-11	- 8, 2	- 9, 6	- 5, 6	- 9, 2	-10, 6
- 9, 2	-10, 2	- 9, 8	- 9, 8	-10, 9	- 8, 6	- 9, 4	- 5	- 9, 2	-10, 4
- 9	-10, 6	-10, 2	-10, 2	-11, 2	- 9, 2	-10, 2	- 6	- 9, 8	-10, 4
- 9	- 9, 6	-11, 6	-10, 6	- 9, 5	- 7, 4	- 6, 8	-11, 4	-10, 2	- 9, 6
-11, 8	- 9, 2	-10, 4	-10, 4	-10, 2	- 7, 6	- 8, 8	-10, 9	-10, 4	-10, 2
-10, 6	- 9, 2	-10, 6	-10, 6	-11, 6	- 7, 6	- 8, 8	-11, 6	-10, 4	-10, 6
-11, 6	- 9, 6	-10, 9	-10, 6	-12, 4	- 7, 6	- 8, 8	-11	-10, 4	-10, 2
-11, 6	- 9, 2	- 9	-10, 6	-11, 2	- 7, 2	- 8, 6	-11, 4	- 9	- 9, 8
-11, 6	- 9, 2	- 9, 2	-10, 8	-12, 2	- 7, 4	- 8, 6	-10	- 9, 6	- 9, 6
- 9, 6	- 9, 4	-10, 2	-10, 4	-11, 6	- 7, 4	- 8, 6	-11, 2	-10	- 9, 8
-11, 2	- 9, 4	-10, 4	-10, 2	-11, 6	- 7, 4	- 8, 6	-11, 2	-10	-10, 4
-12, 2	- 9, 4	-10, 2	-10	-11, 6	- 7, 4	- 8, 6	-11	- 9, 6	-11, 2
- 9, 2	- 9, 4	-10, 4	-10, 2	-11, 8	- 7, 4	- 8, 8	-10, 6	-10, 2	-11
			g = 50						
- 5, 4	- 8, 4	-10	-11, 4	- 8	-10, 2	-11	- 8, 4	-10, 4	- 8, 4
- 5, 6	- 8, 4	-10, 2	- 5, 2	- 8, 2	-10, 2	-10, 8	- 8, 6	-10, 4	-10
- 6, 4	- 8, 6	-10, 4	- 5, 8	- 8, 2	-10, 4	- 6	- 8, 8	-10, 6	-11, 4
- 6, 6	- 8, 6	-10, 4	- 6, 2	- 8, 4	-10, 4	- 6	- 9	-10, 6	- 8
- 7	- 8, 8	-10, 4	- 6, 4	- 8, 6	-10, 4	- 6, 2	- 9	-10, 6	-10, 2
- 7	- 9, 2	-10, 6	- 6, 4	- 9	-10, 4	- 6, 4	- 9, 2	-10, 6	-10, 8
- 7, 2	- 9, 4	-10, 6	- 6, 6	- 9, 4	-10, 4	- 6, 4	- 9, 2	-10, 8	- 8, 2
- 7, 4	- 9, 4	-10, 8	- 7	- 9, 6	-10, 6	- 6, 4	- 9, 4	-10, 8	-10, 4
- 7, 6	- 9, 6	-10, 8	- 7, 2	- 9, 8	-10, 6	- 7	- 9, 6	-11	-11, 4
- 8	- 9, 6	-11	- 7, 2	- 9, 8	-10, 6	- 7, 4	- 9, 8	-11	-10, 2
- 8, 2	- 9, 8	-11	- 7, 4	-10	-10, 6	- 7, 6	- 9, 8	-11	-11
- 8, 2	- 9, 8	-11, 2	- 7, 6	-10	-10, 8	- 8	-10, 2	-11	-11

g = 60

T (°C)

-11, 6	-11, 6	-10, 9	-11, 8	- 7	-10, 8	-10, 8	-11, 4	-10, 8	-13, 8
-11	-10, 6	-11	-11, 8	- 7, 6	-10, 8	-10, 8	-11, 4	-10, 4	-11, 6
-10, 8	-10, 4	-11	-11, 6	- 8, 2	-10, 6	-10, 4	-11, 6	-10, 4	-11, 8
-10, 4	-10, 6	-10, 9	-11, 4	- 9, 2	-10, 6	-10, 9	-11, 6	-10, 2	-10, 9
-10, 4	-10, 8	-10, 8	-11, 2	- 8, 8	-10, 6	-11, 8	-10, 6	-10, 2	-11, 8
-10, 6	-10, 6	-11, 4	-11, 2	-10, 8	-10, 6	-11, 6	-11, 2	-10, 8	-12, 4
-10, 6	-10, 8	-11, 2	-10, 8	- 9, 2	-11, 2	-11, 6	-11, 4	- 9, 4	-10, 4
-10, 4	-10, 8	-11, 2	-11, 2	-11, 8	-11, 4	-11, 8	-11, 6	-11, 2	-11, 2
-10, 2	-10, 8	-11	-10, 8	-11, 8	-11, 4	-11, 4	-10, 4	-11	-10, 8
-10, 2	-10, 8	-10, 8	-10, 8	-11, 8	-10, 8	-11, 8	-10, 4	-11, 2	-11, 2
-11, 6	-11, 6	-12, 6	-10, 6	-10, 6	-11, 4	-11	-10	-11, 6	-10, 4
-11	-11, 8	-12, 6	-11, 2	-10, 2	-12	-10, 9	-10, 9	-14, 4	-12, 6
-11	-11, 6	-12, 4	-11	-10, 6	-11, 8	-11	-11, 2	-14, 2	-11, 2
-11	-11, 4	-12, 4	-11, 6	-10, 9	-12, 6	-10, 6	-11	-14	-11, 4
-11, 6	-11, 6	-12, 4	-11, 4	-11, 4	-11, 8	-11, 2	-10, 9	-13, 4	-11, 6
-11, 8	-11, 8	-12, 6	-11, 6	-11, 4	-12, 2	-11, 2	-10, 8	-13, 4	-10, 8
-11, 6	-11, 4	-12, 4	-10, 6	-11, 2	-12, 6	-11	-10, 8	-13, 6	-11, 6
-11, 6	-11, 8	-12, 4	-10, 8	-11, 4	-12, 4	-11, 2	-10, 8	-13, 4	-13, 4
-11, 6	-11, 6	-12, 6	-11, 6	-11, 6	- 9, 8	-11, 2	-10, 6	-13, 8	-11, 6
-11, 4									

g = 100

T (°C)

-13, 2	-12, 6	-12, 9	-13	-13, 4	-11, 6	-13, 2	-14, 6	-14	-13
-13, 2	-12, 6	- 9, 6	-13	-13, 2	-13	-12, 6	-14	-14, 4	-12, 8
-13, 6	-12, 4	-13	-13	-13	-13, 4	-13, 4	-14, 6	-13, 8	-12, 7
-13, 2	-12, 4	-13	-13, 2	-13, 2	-13, 4	-13, 4	-14, 4	-14, 4	-13, 1
-13, 6	-12, 2	-12, 6	-13, 2	-13, 4	-12, 2	-13, 8	-14, 6	-13, 8	-12, 9
-12, 6	-12, 2	-12, 6	-13, 2	-13	-12, 4	-13, 9	-15, 4	-14, 2	-12, 6
-13	-12, 2	-12, 6	-13, 4	-13, 2	-12, 4	-14, 2	-15	-13, 8	-12, 9
-13, 8	-12, 4	-12, 8	-13, 4	-13, 3	-12	-14, 2	-15, 2	-14, 6	-12, 9
-13, 4	-12, 6	-13, 2	-13, 6	-13, 8	-12, 9	-12, 6	-15	-13, 6	-13
-13, 4	-12, 4	-13, 2	-13, 6	- 9, 2	-13, 4	-12, 4	-15	-14, 2	-12, 9
-12, 6	-12, 6	-14, 6	-13, 8	-14	-13, 6	-13, 5	-12, 4	-13, 2	-13, 6
-12, 2	-12, 8	-14, 8	-12, 8	-13, 8	-13, 2	-13, 4	-15, 6	-13, 4	-14, 4
-12, 8	-13	-12, 4	-13	-14	-13, 4	-13, 4	-13, 6	-13, 2	-13, 4
-12, 6	-13, 4	-14, 6	-12, 7	-12, 7	-12, 9	-12, 6	-15, 6	-13, 6	-13, 4
-12, 6	-13, 2	-14, 7	-13, 8	-12, 2	-13, 6	-13, 2	-13, 4	-13	-13, 6
-12, 6	-13, 2	-14, 8	-13, 2	-14	-13, 8	-13, 4	-15	-14	-13, 4
-12, 6	-13, 2	-14, 4	-13, 6	-13, 8	-13, 3	-13, 4	-15	-13, 6	-13, 4
-13	-13, 4	-14, 6	-13, 8	-14	-13, 6	-13, 6	-15, 6	-13, 6	-13, 6
-13, 2	-13, 6	-12, 6	-14, 2	-14, 8	-13, 8	-13, 6	-15, 8	-13, 4	
-12, 8	-13, 6	-12, 6	-13, 8	-14, 6	-13, 8	-13, 4	-15, 6	-13, 6	

TABLEAUX VII

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE $H_2O - D_2O$

(VOLUMES DE 2 cm^3)

DEPOUILLEMENT STATISTIQUE DES RESULTATS CONSIGNES DANS LES TABLEAUX VI

(g représente le pourcentage pondéral en eau)

$g = 0$

$T, T + \Delta T$(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T(°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 5 - 6	2	0,0100	- 5	0	0
- 6 - 7	23,5	0,1175	- 6	3	0,0150
- 7 - 8	34,5	0,2725	- 7	31	0,1550
- 8 - 9	73,5	0,3675	- 8	64	0,3200
- 9 -10	60,5	0,3025	- 9	140	0,7000
-10 -11	6	0,0300	-10	196	0,9800
			- 11	200	1

$N_t = 200$

g = 30

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 4 - 5	1	0,0050	- 4	0	0
- 5 - 6	7,5	0,0375	- 5	2	0,0100
- 6 - 7	3,5	0,0175	- 6	9	0,0450
- 7 - 8	13	0,0650	- 7	12	0,0600
- 8 - 9	17	0,0850	- 8	25	0,1250
- 9 - 10	56,5	0,2825	- 9	44	0,2200
- 10 - 11	71,5	0,3575	- 10	104	0,5200
- 11 - 12	27	0,1350	- 11	172	0,8600
- 12 - 13	3	0,0150	- 12	197	0,9850
			- 13	200	1

$N_t = 200$

g = 50

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 5 - 6	5	0,0416	- 5	0	0
- 6 - 7	13	0,1083	- 6	6	0,0500
- 7 - 8	13	0,1083	- 7	20	0,1666
- 8 - 9	19,5	0,1625	- 8	33	0,2750
- 9 - 10	20,5	0,1708	- 9	52	0,4333
-10 - 11	40,5	0,3375	- 10	73	0,6083
- 11 - 12	8,5	0,0708	- 11	116	0,9666
			- 12	120	1

$N_t = 120$

g = 60

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T(°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 6 - 7	0,5	0,0026	- 6	0	0
- 7 - 8	1,5	0,0078	- 7	1	0,0052
- 8 - 9	2	0,0104	- 8	2	0,0104
- 9 - 10	4,5	0,0235	- 9	4	0,0209
- 10 - 11	72	0,3769	- 10	9	0,0471
- 11 - 12	85	0,4450	- 11	87	0,4554
- 12 - 13	15,5	0,0811	- 12	166	0,8691
- 13 - 14	7,5	0,0392	- 13	181	0,9476
- 14 - 15	2,5	0,0131	- 14	189	0,9895
			- 15	191	1

$N_t = 191$

α = 100

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = N/N_t$
- 9 - 10	2	0,0101	- 9	0	0
- 10 - 11	0	0	- 10	2	0,0101
- 11 - 12	1,5	0,0076	- 11	2	0,0101
- 12 - 13	58	0,2929	- 12	4	0,0202
- 13 - 14	99	0,5000	- 13	69	0,3484
- 14 - 15	28	0,1414	- 14	164	0,8282
- 15 - 16	9,5	0,0480	- 15	191	0,9646
			- 16	198	1

$N_t = 198$

TABLEAUX VIII

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE $H_2O - D_2O$ (VOLUMES DE 2 cm^3)

TEMPERATURES DE CONGELATION OBSERVEES APRES UN VIEILLISSEMENT DE LA SOLUTION DE DEUX ANS

(g représente le pourcentage pondéral en eau)

(T°C)				g = 0					
-7,3	-6,7	- 8	-6,5	- 9,6	-9,4	- 8,3	-9	-5,6	-5
-7	-6,5	- 7,8	-6,5	- 9,6	-9,4	- 8	-6,4	-5,8	-6,7
-6,6	-6,6	- 8,1	-7,3	- 9,6	-9,3	- 8,8	-8,9	-5	-6,4
-6,8	-8,6	- 8	-7,4	- 9,6	-9,7	- 9	-8,4	-5,7	-5,4
-7,3	-9	- 7,9	-6,1	- 9,6	-8,6	-10,3	-8,5	-7	-6,1
-7	-8,6	- 8	-7,6	- 9,8	-9,3	-10,4	-9,3	-5,4	-4,4
-6,2	-9	- 8,4	-7,9	-10	-9	- 9,1	-6	-5,3	-4,5
-4	-8,6	- 7,8	-8,6	-10,8	-9,6	- 9,1	-6	-6,5	-4,6
-7,1	-8,6	- 7,5	-8,9	-10,6	-9,7	-10	-6,1	-7	-9,3
-7	-8,7	- 7,2	-9,4	-10	-9,3	-10,1	-6,9	-6,6	-9
-6,8	-8,8	- 8,2	-9,1	- 9	-9,4	-10,1	-7	-7,1	-8,9
-6,6	-8,8	- 7,4	-9,3	- 9,4	-9,2	-10,4	-7,1	-6,9	-7,3
-6,1	-8,8	- 6,1	-8,7	- 8,6	-7,6	-10,4	-7,5	-7,2	-7,2
-5,8	-8	- 7,2	-8,8	- 9,3	-8	-10,3	-6,2	-5,6	-8
-6	-7,9	- 7,9	-8	- 9,1	-8,2	- 8,5	-6,8	-5	-7,8
-6,1	-8	- 7,8	-6,7	- 9	-8	- 8,8	-6,8	-7	-8,8
-6,4	-7,9	- 7,3	-6	- 9	-7,8	- 8,9	-7,3	-7,2	-9,4
-5,4	-8	- 7	-5,2	- 9,2	-8,2	- 8,8	-7,4	-4,2	-9,6
-7	-8	- 8,3	-7,6	- 8,3	-8,2	- 8,3	-8,4	-8,5	-8,3
				g = 30					
-6,5	-5,8	-10,1	-5,2	- 7,2	-6,7	- 8,6	-8	-8,8	-7,9
-6,6	-5,8	- 9,2	-5,3	- 7	-6,4	- 7,6	-8	-8,2	-8,2
-6,6	-5,8	- 9,7	-5,4	- 6,8	-6,6	- 8,8	-7,8	-8,4	-7,9
-7	-6,3	- 9,2	-5,4	- 6,2	-6,6	- 7,8	-8,2	-9,2	-8,2
-6,6	-6	-10,4	-5,3	- 6,5	-6,8	- 7,8	-8,3	-8,2	-8,2
-6,8	-6,4	- 9	-5	- 6	-6,8	- 8,2	-7,4	-8,6	-8
-6,5	-6	- 9	-5,2	- 6,2	-6,9	- 8,2	-8	-8,5	-8,3
-6,4	-6,1	-10,2	-5,2	- 6,2	-6,8	- 8,1	-8,1	-8	-8
-6,4	-6	- 9,2	-5,3	- 6,1	-7	- 8,2	-7,8	-8,3	-8,2
-5,5	-6,5	- 9,2	-5,4	- 5,6	-7,1	- 7	-7,6	-8,2	-8
-6,4	-5,8	- 7	-7	- 6	-5	- 5	-5,2	-6,8	-8,7
-6,3	-5,6	- 6,8	-7	- 6,1	-4,8	- 5	-5,2	-7,1	-8,7
-6,6	-5,8	- 6,8	-6,8	- 6,3	-5,3	- 5,2	-5,4	-7	-8,4
-6	-5,8	- 7	-7	- 6,2	-4,4	- 5	-5,4	-8,2	-8,8
-6,2	-6	- 7	-6,8	- 6,4	-4,5	- 5,6	-5,3	-7,8	-8,2
-6	-6	- 7	-7,2	- 6,4	-5	- 5,4	-5	-7,4	-8,8
-6	-5,8	- 7	-6,5	- 6,2	-4,5	- 5,5	-5	-6,8	-8,6
-5,5	-5,8	- 7	-6,7	- 6,2	-5,4	- 5	-5	-7,1	-8,3
-6	-5,8	- 6,8	-6,2	- 5,9	-4,6	- 4,8	-5,1	-7,6	-8,6
-6,2	-5,2	- 7	-6,7	- 5,9	-4,8	- 4,8	-5	-7	-8,2

(T°C)

g = 50

- 7, 5	-10, 8	-11, 6	-10, 7	-12	-10, 6	-12, 1	-10, 8	- 7, 3	-10, 8
- 8, 8	-10, 8	-11, 6	-10, 7	-12	-10, 8	-12, 5	-10, 8	- 8, 5	-10, 8
- 9, 2	-10, 8	-12	-11	-12, 2	-10, 8	- 7, 6	-11	- 8, 7	-11
- 9, 4	-10, 8	-12	-11	- 8	-10, 8	- 8, 4	-11	- 9	-11
- 9, 4	-11	- 8, 8	-11	- 8, 4	-10, 8	- 8, 6	-11	- 9	-11, 1
- 9, 4	-11	- 9	-11, 2	- 8, 6	-11	- 9	-11	- 9, 3	-11, 3
- 9, 6	-11	- 9, 2	-11, 2	- 9	-11	- 9	-11	- 9, 3	-11, 3
- 9, 6	-11	- 9, 3	-11, 2	- 9, 2	-11, 3	- 9, 4	-11, 4	- 9, 6	-11, 3
- 9, 6	-11	- 9, 4	-11, 2	- 9, 2	-11, 3	- 9, 4	-11, 4	- 9, 8	-11, 3
- 9, 8	-11, 3	- 9, 6	-11, 2	- 9, 5	-11, 3	- 9, 7	-11, 4	- 9, 8	-11, 3
- 9, 8	-11, 3	- 9, 8	-11, 4	- 9, 7	-11, 3	- 9, 7	-11, 4	-10, 3	-11, 5
- 9, 8	-11, 3	- 9, 8	-11, 4	- 9, 8	-11, 3	-10	-11, 4	-10, 3	-11, 6
-10, 5	-11, 3	-10	-11, 4	-10, 2	-11, 4	-10, 1	-11, 4	-10, 3	-11, 6
-10, 5	-11, 3	-10	-11, 8	-10, 2	-11, 6	-10, 3	-11, 4	-10, 6	-11, 8
-10, 5	-11, 6	-10, 3	-11, 8	-10, 2	-11, 6	-10, 3	-11, 6	-10, 6	-12, 1
-10, 5	-11, 6	-10, 4	-11, 8	-10, 3	-11, 6	-10, 3	-11, 6	-10, 8	-12, 4
-10, 8	-11, 6	-10, 4	-11, 8	-10, 5	-11, 7	-10, 3	-11, 9	-10, 8	-12, 4
-11	-11, 6	-10, 4	-11, 8	-10, 6	-11, 7	-10, 7	-12	-10, 8	-12, 8
-11	-11	-11, 6	-10, 8	-10, 6	-12, 1	-10, 8	-12, 4	-10, 8	- 7, 3
-11	-10, 7	- 9, 3	-11, 6	-11, 6	-11, 6	-11, 6	-12, 3	-12	- 8, 6
-11, 2	-11, 6	- 9, 3	-11, 2	- 9	-11	- 9	- 9, 3	-11, 7	-12, 3
-12, 6	- 9	- 8, 7	- 9	- 9	- 9, 3	- 9, 3	- 9, 3	-11	- 9, 5
- 9, 5	- 9, 8	-10, 4	-10, 4	-10, 4	-10, 4	-10, 6	-10, 6	-10, 9	-10, 9
-11	-11	-11, 2	-11, 2	-11, 2	-11, 2	-11, 2	-11, 2	-11, 2	-11, 5
-11, 5	-11, 5	-11, 5	-11, 8	-11, 8	-11, 8	-11, 9	-12, 3	-12, 4	- 7, 1
- 8, 6	- 8, 8	- 9	- 9, 3	- 9, 4	- 9, 4	- 9, 6	-10	-10	-10, 3
-10, 3	-10, 3	-10, 6	-10, 6	-10, 6	-10, 9	-10, 9	-10, 9	-11	-11
-11									

g = 60

-11, 6	-13, 2	-11	-12, 8	-12	-10	-12, 8	-12, 6	-12, 6	-12, 7
-11, 7	-13, 2	-10, 8	-10, 6	-11, 9	- 9, 2	-12, 4	-13, 1	-13	-12, 5
-11, 7	-13, 4	-10, 8	-10, 6	-12	- 8, 8	-12, 3	-13, 4	-13, 3	-12, 6
-12, 1	-12, 7	-10, 8	-10, 7	-12, 6	- 8, 9	-12, 6	-13, 3	-14	-13, 2
-12, 2	-11, 4	-11	-10, 6	-13, 8	- 9	-12, 4	-13, 3	-14	-13, 1
-12, 1	-11, 9	-10, 6	-10, 8	-13, 3	-12, 5	-11, 6	-12, 9	-11, 7	-13
-10, 4	-12, 2	-10, 8	-10, 8	-13, 9	-12, 2	-12, 8	-12, 7	-13	-11, 7
-12	-12, 2	-11, 1	-10, 5	-13, 6	-12, 5	-13, 5	-13, 4	-13, 7	-12, 4
-12, 4	-11, 8	-12, 5	-10, 4	-13, 5	-12, 6	-13, 5	-13, 6	-14	-12, 8
-12, 4	-11, 7	-12, 5	-11, 2	-13, 7	-12, 7	-13, 5	-11, 6	-12, 1	-12, 4
-12, 4	-12	-12, 5	-10, 8	-14	-12, 5	-13, 8	-11, 5	-12, 1	-11, 6
-11, 9	-11, 6	-12, 8	-11, 5	-14, 2	-12, 5	-13, 7	-11, 5	-12	-11, 6
-13	-12, 2	-12, 8	-11, 8	-13, 6	-12, 4	-13, 4	-12, 3	-12, 6	-11, 4
-13, 2	-12, 2	-12, 3	-12	- 8, 5	-12, 6	-13, 4	-12, 1	-12, 5	-11, 9
-13	-10, 8	-12, 6	-11, 9	- 8, 5	-12, 6	-13, 4	-11, 7	-12, 3	-12, 1
-12, 3	-10, 8	-12, 7	-11, 8	- 8, 6	-11, 5	-13, 5	-11, 8	-12, 2	-11, 6
-12, 4	-11, 6	-12, 8	-12, 2	- 8, 6	-11, 6	-13, 7	-11, 6	-12, 2	-11, 6
-12	-12, 4	-11, 6	-12	- 8, 8	-11, 8	-12, 6	-11, 8	-12, 4	-11, 6
-12, 4	-12, 3	-12, 4	-12, 1	-12, 1	-12, 5	-12, 2	-12, 6	-12	

g = 100

T (°C)

-13,3	-13,4	-13,9	-12,8	-13,4	-12,7	-12,4	-13,9	-14,2	-13,4
-13,4	-13	-13,9	-12,8	-13,8	-13,8	-12,4	-13,7	-14,1	-13,1
-13,2	-13,8	-13,8	-12,8	-13,8	-13,2	-12,1	-13,5	-13,2	-13,2
-13,3	-13,6	-13,6	-13	-13,8	-13,4	-11,9	-12,7	-14,3	-13
-13,1	-13,6	-13,9	-12,9	-13,8	-14,8	-11,7	-14,6	-14	-13,3
-13,3	-14,7	-13,8	-12,9	-12,9	-14,3	-12,5	-13,3	-14	-12,6
-13	-14	-13,9	-12,8	-13,6	-14	-12	-14,8	-14	-12,8
-13,2	-13,6	-13,7	-12,9	-13,9	-14,7	-12,6	-13,5	-14,2	-13
-13,2	-13,6	-13,6	-12,8	-13,8	-13,4	-12,7	-14,2	-14,1	-12,6
-13,2	-13,8	-13,9	-12,8	-14	-14,4	-12,6	-14	-14,3	-13,3
-12	-13	-12,1	-12,6	-14,6	-11,7	-13,5	-14,2	-12,2	-12,8
-12,4	-14,1	-14,7	-12,5	-14,4	-11,5	-13,2	-12,6	-13,4	
-12	-13,2	-13,8	-9	-13,8	-11,1	-13,9	-14	-13,5	
-11,8	-13,1	-15	-12,6	-13,8	-11,6	-13,5	-12,5	-13,4	
-12	-12,9	-15,3	-12,5	-13,6	-11,6	-14	-14,2	-13,3	
-11,7	-12,8	-13,5	-12,6	-14,2	-12,7	-13,8	-13,1	-13,2	
-12,8	-13	-12,4	-12,5	-14	-12,8	-14	-14,4	-12,2	
-11,8	-13	-13,3	-12,5	-13,7	-13,4	-13,1	-13,1	-13,4	
-12,5	-13,2	-12,8	-12,5	-13,9	-12,8	-13,6	-13,9	-13,4	
-12,1	-12,9	-13,1	-12,8	-14	-13	-13,5	-12,7		

TABLEAUX IX

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE $H_2O - D_2O$

(VOLUMES DE 2 cm^3)

DEPOUILLEMENT STATISTIQUE DES TABLEAUX VIII

(g représente le pourcentage pondéral en eau)

g = 0

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 3 - 4	0,5	0,0026	- 4	1	0,0052
- 4 - 5	6	0,0316	- 5	8	0,0421
- 5 - 6	13,5	0,0710	- 6	22	0,1158
- 6 - 7	34,5	0,1816	- 7	59	0,3105
- 7 - 8	43,5	0,2289	- 8	103	0,5421
- 8 - 9	47,5	0,2500	- 9	149	0,7842
- 9 - 10	34	0,1789	- 10	181	0,9526
- 10 - 11	10,5	0,0552	- 11	190	1

$N_t = 190$

g = 30

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 4 - 5	13,5	0,0675	- 4	0	0
- 5 - 6	48	0,2400	- 5	19	0,0950
- 6 - 7	61,5	0,3075	- 6	67	0,3350
- 7 - 8	29,5	0,1475	- 7	132	0,6600
- 8 - 9	37,5	0,1875	- 8	156	0,7800
- 9 - 10	7	0,0350	- 9	191	0,9550
- 10 - 11	3	0,0150	- 10	197	0,9850
			- 11	200	1

$N_t = 200$

g = 50

T, T + Δ T(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T(°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 7 - 8	5,5	0,0203	- 7	0	0
- 8 - 9	18,5	0,0683	- 8	6	0,0221
- 9 - 10	52,5	0,1937	- 9	30	0,1107
- 10 - 11	82	0,3026	- 10	79	0,2915
- 11 - 12	95,5	0,3524	- 11	172	0,6347
- 12 - 13	17	0,0627	- 12	257	0,9483
			- 13	271	1

$N_t = 271$

g = 60

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 8 - 9	7,5	0,0396	- 8	0	0
- 9 - 10	2	0,0106	- 9	8	0,0423
- 10 - 11	18,5	0,0978	- 10	10	0,0529
- 11 - 12	43,5	0,2301	- 11	29	0,1534
- 12 - 13	79	0,4179	- 12	76	0,4021
- 13 - 14	35,5	0,1878	- 13	153	0,8095
- 14 - 15	3	0,0158	- 14	188	0,9947
			- 15	189	1

$N_t = 189$

g = 100

T, T + ΔT(°C)	Δ N	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 8 -9	0, 5	0, 0026	- 9	1	0, 0052
- 9 - 10	0, 5	0, 0026	- 10	1	0, 0052
- 10 - 11	0	0	- 11	1	0, 0052
- 11 - 12	12	0, 0632	- 12	15	0, 0789
- 12 - 13	56, 5	0, 2973	- 13	73	0, 3842
- 13 - 14	91	0, 4789	- 14	166	0, 8736
- 14 - 15	28, 5	0, 1500	- 15	189	0, 9947
- 15 - 16	1, 5	0, 0079	- 16	190	1

$N_t = 190$

TABLEAU X

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE KCl - D_2O

(VOLUMES DE QUELQUES μ^3)

(g représente le pourcentage pondéral en KCl)

g	Température plus probable de congélation (°C)	Températures correspondant	
		au début de la congélation	à la fin de la congélation
0	- 34,5	- 32	- 36
3	- 38	- 35,5	- 40
5,2	- 39,6	- 36,6	- 41,8
8,3	- 42,8	- 40	- 45,4
10,7	- 45	- 40,4	- 47,5
12,6	- 47	- 45,6	- 50,5
15,3	- 50	- 47	- 53
17,3	- 50,8	- 47,4	- 53
20,1	- 54	- 48,4	- 57
22,5	- 57	- 52,5	- 59,5
25,8	- 60	- 56	- 61,5

TABLEAUX XI

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE KCl - D_2O (VOLUMES DE 2 cm^3)

TEMPERATURES DE CONGELATION OBSERVEES POUR DES SOLUTIONS DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS.

(g représente le pourcentage pondéral en KCl)

T (°C)									
				g = 1,5					
-12	- 8,8	- 8,6	- 8,8	-11	- 8,4	- 9	- 9,6	- 8,6	- 9,4
-12	- 8,6	- 8,4	- 9,6	-11,6	- 8,4	- 9	- 9,8	- 9	- 9,8
- 9	-11,2	- 8,8	- 9	-11,2	- 8,2	- 9,4	-12,2	- 9,6	-10
- 8,8	- 9,2	- 8,8	- 8,8	- 8,2	-12,2	- 7,2	- 9	- 9	- 7,8
- 8,4	- 9	- 9	- 8,8	- 8,4	-12,6	- 7,4	- 8,6	- 9,4	- 8
- 8,6	- 9	- 9,6	- 9,2	- 9,2	-12,2	- 9	- 8,4	- 9	- 9
- 9,6	-12,2	-11	- 9	- 8,6	-12,2	- 9,2	- 8,4	- 8,8	- 9
- 8,8	- 8,8	- 8,8	-11	- 8	- 9,8	- 9	- 9	-11,4	- 8,6
-11	- 8,8	- 9,4	- 9,4	- 9	- 8,6	- 8,6	- 8,2	- 8	- 8,2
-10,6	- 8,4	- 8,6	- 8,6	- 9	- 8,4	- 8,6	- 9,6	- 8,6	- 8,6
-11,6	-10,4	-10,4	- 8,2	- 8,4	-11,2	-12,2	- 9,4	-11,6	
- 8,6	- 8,8	- 8,6	-11	- 7,8	- 9,8	-10,2	- 9	- 8,6	
-11,4	-10,2	-10	-10,2	-11	- 9,2	-10	-10,4	- 8,8	
-13	-11	- 8,6	-10,4	- 8,6	- 9,2	-11,6	- 9	-12,2	
				g = 3,1					
-13,6	-14,5	-11,6	-14,2	-13	-12,4	-11,8	-14,2	- 9,4	-12,2
-13,2	-14,6	-11,8	-12,8	-12,2	-12,2	-11,2	-13,2	- 9,4	-12,2
-13,4	-14,6	-11,8	-13,8	-11	-12,2	-13,4	- 9,2	-12,4	-12,2
-13,6	-14,6	-12	-14	-10,8	-12,4	-12	-13,4	- 9,6	-12
-13,4	-14,4	-11,6	-14	-10,6	-12,4	-11,8	-14	-13	-13,6
-14,6	-11	-11,2	-10	- 8,6	-13,2	-12,4	-13,2	-12,8	-10,8
-14,4	-10,5	-11,2	-10,5	- 8	-11,8	-13,2	-13,2	-11,4	-11
-15,4	-12,4	-11,2	- 9,8	- 7,8	-12	-13,2	-12,2	-12,8	-11
-15	-12	-11,2	- 9,6	- 7,6	-12,4	-13,2	-12,4	-12,4	-11,4
-15,2	-12	-11,2	- 9,8	- 7,8	-11,8	-13,2	-12,4	-12,2	-11,2
- 8,6	-11,8	-13,6	-11,6	-15,6	- 9,4	-13,2	-13,4	-11,8	- 9,6
- 9,2	-12	-13,4	-12,2	-15	- 9,8	-12,4	-13,2	-12	- 9,8
- 9	-12,6	-11,8	-11,2	-15,2	-10,6	-11,8	-12,4	-10,2	-10
- 9,2	-13	-12	-11,4	-15,2	- 9,8	-11,6	-12,6	-10	-10,2
- 9,2	-12,6	-12	-11,4	-15,2	-10,4	-11,5	-12,2	-10,2	
-12,4	-13,8	-10,8	- 9,6	-11,6	-13,6	-14,4	-10,4	-14,2	
-11,2	- 9,8	-10,2	- 9,4	-11,6	-13,8	-10,4	-10,6	-13,6	
-13,6	-10	- 9,4	- 9,6	-11,6	-14,4	-10,6	-13,2	-14,2	
-13,8	-10,8	- 9,4	-11,6	-11,6	-14,2	-10,4	-13,4	-10,4	

T (°C)

g = 5

-14, 8	-11, 6	-15	-11, 6	-13, 2	- 9, 8	-11	-13, 4	-12	-10
-14, 8	-11, 6	-15, 4	-11, 6	-13, 2	- 9, 4	-12, 2	-11, 6	-11, 8	-10, 4
-15	-11, 6	-12	-13, 6	- 9, 6	-11, 4	-13	-14, 6	-10, 4	-10, 6
-11, 6	-12	-12	-14	-10, 2	-11, 4	-12, 8	-13, 4	-10, 2	-11, 2
-15	-12	-11, 2	-13	- 9, 8	-11, 6	-12, 4	-14, 6	- 9, 8	-11, 2
-14, 2	-12	-12	-13, 4	-10	-11	-12, 4	-14, 6	-10	-11, 2
-15	-14, 8	-11, 6	-14, 4	- 9, 6	-14, 2	-14, 8	-11, 4	-10, 4	-11
-15, 4	-15	-11, 8	-13, 6	-10, 2	-12, 2	-13, 6	-11, 2	-10, 2	-10, 8
-10, 6	-13, 4	-14	-14, 4	-14, 4	-14, 4	-12, 8	-11, 4	-12, 6	-12, 4
-10, 4	-13, 4	-14	-14, 4	-14, 4	-12, 4	-12, 4	-11, 4	-12, 4	-12, 4
-12, 4	-12, 8	-12, 4	-11, 8	-12, 4	-11, 8	-10, 4	-10, 4	-10	-10, 6

g = 6, 8

-16, 6	-12	-15, 6	-15, 6	-16	-15, 8	-16, 4	-17, 2	-11, 8	-16, 2
-16, 4	-13, 2	-15, 6	-15, 6	-15, 6	- 9, 8	-16, 2	-17	-11, 8	-16, 6
-16, 3	-12, 6	-16	-15, 2	-15, 4	-10, 8	-16, 2	-17, 2	-12	-15, 4
-16, 3	-13, 4	-15, 4	-15, 8	-15, 2	-15, 9	-16, 2	-17, 2	-11, 6	-16, 2
-12, 4	-16, 2	-13, 2	-14, 5	-14, 6	-15	-11, 4	-14, 6	-16	-12, 4
-12, 6	-16, 2	-14, 4	-14, 8	-16, 2	-15, 6	-11, 2	-15, 6	-16, 2	-12, 2
-12, 6	-15, 8	-13, 6	-14, 4	-14, 2	-16, 2	-11, 4	-16	-16, 4	-13, 2
-12, 6	-16, 2	-13, 8	-14, 6	-14, 2	-16, 2	-11, 8	-16	-16, 2	-12, 2
-13	-11, 6	-15, 6	-12, 7	-16, 2	-17, 2	-12	-16, 2	-13, 2	
-13, 2	-11, 4	-14, 9	-12, 8	-15, 8	-16, 6	-12	-16, 2	-14, 4	
-12, 8	-11, 6	-15	-12, 6	-16, 2	-17, 6	-12, 2	-16, 2	-12, 4	
-12, 6	-11, 4	-16, 6	-12, 2	-16, 2	-17, 2	-12	-16	-14, 4	
-16, 4	-15	-13, 8	-15, 4	-14	-16, 9	-14, 9	-16, 4	-14, 3	
-16, 2	-15	-13, 4	-15, 6	-14	-16, 4	-15, 4	-16, 4	-14, 4	
-16, 6	-15, 2	-14	-14, 8	-13, 8	-16, 6	-14, 4	-16, 6	-14, 6	
-16, 4	-15, 2	-14, 4	-15, 2	-13, 9	-16, 6	-14, 4	-16, 6	-14, 4	

g = 8, 9

T(°C)									
-12, 4	-14, 8	-12	-13, 6	-17, 2	-17, 2	-17	-12, 6	-16, 2	-15, 8
-12, 6	-14, 4	-13	-13, 6	-16, 6	-13, 4	-17, 6	-16	-12, 6	-15, 6
-12, 8	-14, 8	-16, 8	-13, 6	-16, 8	-17, 2	-17, 6	-15, 4	-12, 8	-15, 4
-12, 8	-14, 8	-15, 4	-13, 6	-16, 6	-16	-17, 6	-15, 8	-12, 8	-15, 6
-17, 4	-14	-14, 4	-16	-13, 8	-12, 8	-16	-16, 8	-15, 2	-12, 6
-17, 8	-14, 4	-17, 2	-18, 4	-14, 4	-16, 2	-16, 4	-16, 4	-12, 6	-12, 4
-17, 6	-14, 2	-17	-16, 2	-14, 2	-15, 8	-16, 6	-16, 4	-12, 4	-12, 4
-17	-14, 4	-14, 6	-18, 2	-14, 4	-15, 8	-16, 4	-16, 4	-12	-12, 4
-10	-12	-15, 8	-16, 8	-16, 2	-15	-10, 2	-11, 2	-16, 4	-14, 4
-12, 2	-12, 2	-15, 8	-16, 8	-16, 4	-14, 4	-10, 4	-11, 6	-14	-16, 2
-10, 6	-12, 4	-15, 8	-16, 8	-16, 6	-14, 4	- 9, 8	-11, 6	-14	-16, 4
-10	-12, 2	-15	-16, 6	-16, 4	-14, 2	-10	-12, 6	-14, 2	
-16, 4	-16, 4	-16, 6	-16, 4	-16, 2	-16, 4	-16, 2	-16, 4	-16, 2	

g = 12, 6

-18, 4	-19	-19, 8	-17, 6	-19, 8	-21	-17, 6	-16, 8	-17, 6	-18, 8
-19, 2	-19, 4	-19, 4	-18, 2	-19, 4	-19	-17, 6	-16, 8	-18, 8	-18, 8
-19, 6	-19, 5	-19, 6	-18, 2	-18, 6	-19, 8	-18	-17, 2	-19, 5	-19, 2
-18, 8	-19, 4	-20, 8	-16, 6	-15	-20, 4	-18, 8	-19	-18, 6	-19, 2
-19, 6	-18, 2	-20, 2	-16	-15, 2	-20, 2	-18, 8	-19	-18, 6	-18, 8
-18, 2	-17, 2	-20	-16, 6	-15	-20, 2	-19	-18, 8	-19	-18
-19, 4	-20	-20, 2	-16	-14, 5	-18, 6	-18, 9	-18, 2	-18, 8	-18, 9
-20	-18, 2	-18, 2	-18, 8	-21, 4	-17, 8	-17	-18, 2	-19, 2	-19, 8
-19, 6	-19, 6	-20	-18, 8	-19, 8	-18, 6	-20, 3	-19, 8	-20, 2	-20, 4
-20, 6	-18, 4	-19	-18, 6	-17, 4	-18, 4	-18, 2	-18	-18, 2	-19, 2
-19	-19	-20	-18, 4	-17, 4	-18	-18, 9	-16, 6	-18, 4	
-18, 9	-18, 2	-17, 8	-17, 6	-20	-20	-19, 2	-19, 4	-20, 3	
-20, 4	-20, 2	-21, 4	-17, 4	-17, 8	-17, 8	-18, 2	-20, 2	-18	

g = 14, 8

T (°C)

-19, 8	-21, 4	-19, 4	-15, 6	-17, 5	-20, 6	-20, 4	-21	-15, 2	-20, 9
-20	-22	-19	-15, 8	-17, 2	-20, 6	-21, 7	-21, 2	-15, 2	-20, 8
-19, 6	-22	-18, 4	-16, 2	-17, 2	-20, 6	-21, 6	-20, 6	-15, 6	-21, 2
-19, 8	-21, 4	-18, 4	-16	-19	-22, 2	-21, 2	-20, 8	-15, 6	-20, 9
-17, 2	-20, 6	-21, 6	-19, 2	-17, 5	-18, 6	-19, 6	-20, 2	-22	-18, 2
-16, 8	-20, 8	-21, 2	-19, 6	-17, 6	-18, 8	-19, 8	-20, 2	-22, 4	-17, 6
-16, 8	-20, 6	-21	-19, 2	-17, 6	-18, 9	-19, 8	-20, 2	-22, 4	-17, 2
-17, 2	-20, 8	-21	-20, 2	-17, 8	-19	-19, 8	-20, 4	-22	-17, 2
-18, 4	-20, 6	-19	-20, 6	-18, 2	-19, 2	-21, 4	-17	-20, 2	-21, 2
-17, 6	-20, 4	-18, 8	-20, 5	-17, 6	-18, 6	-21, 2	-17, 2	-21, 2	-21, 6
-17, 4	-20, 6	-19	-21, 4	-17, 6	-17	-21, 4	-17, 2	-19, 8	-21, 6
-17, 6	-20, 9	-19, 6	-20, 8	-17, 4	-17, 2	-21, 4	-17, 2	-21, 6	-21, 6
-20, 2	-19, 9	-19, 6	-18, 5	-20, 2	-20	-15, 6	-19, 6	-18, 6	-20, 6
-20, 2	-19, 2	-19, 6	-18, 8	-20, 2	-19, 6	-16	-19, 4	-18, 6	-20, 5
-20, 4	-18, 6	-19, 4	-18, 6	-20, 2	-20, 2	-16, 6	-19, 4	-18, 8	-21
-20, 4	-18, 4	-19, 2	-18, 2	-20, 2	-20	-16	-19, 4	-20, 8	-18, 6

g = 17, 3

-23, 5	-20, 7	-22, 6	-20, 8	-24, 4	-23, 6	-24, 5	-24	-21, 2	-20, 2
-23, 3	-21, 6	-21, 2	-19, 6	-23, 9	-23, 5	-24, 8	-23, 4	-20, 8	-22, 6
-23, 9	-21, 2	-20, 3	-19, 6	-23, 8	-23	-24, 8	-24, 8	-22, 4	-23, 5
-23, 2	-20, 6	-20, 6	-19, 5	-22, 2	-23, 9	-21	-17, 6	-22, 7	-24
-22, 7	-22, 5	-20, 2	-20, 8	-21, 5	-24, 7	-24	-18, 4	-22, 3	-22, 6
-22, 4	-22, 4	-22, 6	-22, 8	-21, 4	-24, 1	-23, 4	-19, 2	-22	-24, 5
-22, 5	-22, 5	-22, 4	-22, 9	-22, 8	-24	-24	-21, 6	-20, 8	-23, 6
-22, 8	-22, 4	-19, 6	-25	-23, 2	-24, 5	-25, 7	-22, 7	-20, 9	
-23, 8	-22, 3	-24, 2	-22, 6	-23, 6	-24, 6	-24, 2	-23, 8	-23, 6	
-22, 3	-22, 2	-23, 4	-24, 2	-23, 6	-20	-22, 6	-22, 4	-20	
-20, 7	-22, 3	-22	-21, 3	-21, 3	-23, 2	-21, 8	-21, 3	-23, 2	

TABLEAUX XII

ETUDE DE LA SURFUSION DU BINAIRE KCl - D_2O

(VOLUMES DE 2 cm^3)

DEPOUILLEMENT STATISTIQUE DES TABLEAUX XI

(g représente le pourcentage pondéral en KCl)

g = 1,5

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N (T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 7 - 8	5,5	0,0404	- 7	0	0
- 8 - 9	60	0,4412	- 8	7	0,0514
- 9 - 10	34	0,2500	- 9	76	0,5588
- 10 - 11	13	0,0956	- 10	101	0,7426
- 11 - 12	13,5	0,0993	- 11	116	0,8529
- 12 - 13	9,5	0,0698	- 12	127	0,9338
- 13 - 14	0,5	0,0037	- 13	136	1

$N_t = 136$

$g = 3,1$

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N (T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 7 - 8	3,5	0,0189	- 7	0	0
- 8 - 9	3	0,0162	- 8	4	0,0216
- 9 - 10	23,5	0,1270	- 9	7	0,0378
- 10 - 11	23	0,1243	- 10	32	0,1729
- 11 - 12	40	0,2162	- 11	55	0,2972
- 12 - 13	35,5	0,1919	- 12	98	0,5297
- 13 - 14	33	0,1784	- 13	130	0,7027
- 14 - 15	16,5	0,0892	- 14	163	0,8810
- 15 - 16	7	0,0378	- 15	179	0,9675
			- 16	185	1

$N_t = 185$

$\mathfrak{g} = 5$

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 9 - 10	8	0,0727	- 9	0	0
- 10 - 11	17,5	0,1591	- 10	10	0,0999
- 11 - 12	28	0,2545	- 11	27	0,2454
- 12 - 13	20,5	0,1863	- 12	57	0,5181
- 13 - 14	12,5	0,1136	- 13	75	0,6818
- 14 - 15	19	0,1727	- 14	88	0,8000
- 15 - 16	4,5	0,0429	- 15	108	0,9818
			- 16	110	1

$N_t = 110$

g = 6,8

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 9 - 10	1	0,0066	- 9	0	0
- 10 - 11	1	0,0066	- 10	1	0,0066
- 11 - 12	13,5	0,0888	- 11	2	0,0131
- 12 - 13	19	0,1250	- 12	18	0,1184
- 13 - 14	14	0,0921	- 13	35	0,2302
- 14 - 15	24,5	0,1612	- 14	50	0,3289
- 15 -16	29	0,1908	- 15	75	0,4934
- 16 - 17	43,5	0,2862	- 16	105	0,6908
- 17 - 18	6,5	0,0427	- 17	146	0,9605
			- 18	152	1

$N_t = 152$

$g = 8,9$

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T(°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 9 - 10	2,5	0,0195	- 9	0	0
- 10 - 11	4,5	0,0351	- 10	4	0,0312
- 11 - 12	4,5	0,0351	- 11	7	0,0546
- 12 - 13	21	0,1640	- 12	13	0,1015
- 13 - 14	9	0,0703	- 13	33	0,2578
- 14 - 15	19,5	0,1523	- 14	43	0,3359
- 15 - 16	16	0,1250	- 15	62	0,4843
- 16 - 17	37,5	0,2929	- 16	79	0,6171
- 17 - 18	11,5	0,0898	- 17	116	0,9062
- 18 - 19	2	0,0156	- 18	126	0,9843
			- 19	128	1

$N_t = 128$

g = 12,6

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T(°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 14 - 15	2	0,0157	- 14	0	0
- 15 - 16	3	0,0236	- 15	3	0,0236
- 16 - 17	6,5	0,0512	- 16	6	0,0472
- 17 - 18	17	0,1338	- 17	12	0,0944
- 18 - 19	45	0,3543	- 18	31	0,2440
- 19 - 20	33	0,2598	- 19	78	0,6141
- 20 - 21	18	0,1417	- 20	110	0,8661
- 21 - 22	2,5	0,0197	- 21	125	0,9842
			- 22	127	1

$N_t = 127$

$g = 14,8$

T, T + ΔT(°C)	Δ N	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N (T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 15 - 16	8,5	0,0531	- 15	0	0
- 16 - 17	6,5	0,0406	- 16	10	0,0625
- 17 - 18	23	0,1437	- 17	16	0,1000
- 18 - 19	22,5	0,1406	- 18	38	0,2375
- 19 - 20	29	0,1812	- 19	62	0,3875
- 20 - 21	41,5	0,2594	- 20	91	0,5687
- 21 - 22	24	0,1500	- 21	133	0,8312
- 22 - 23	5	0,0312	- 22	157	0,9812
			- 23	160	1

$N_t = 160$

$g = 17,3$

T, T + ΔT(°C)	ΔN	$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$	T (°C)	N(T)	$\phi = \frac{N}{N_t}$
- 17 - 18	1	0,0094	- 17	0	0
- 18 - 19	1	0,0094	- 18	1	0,0094
- 19 - 20	6	0,0566	- 19	2	0,0188
- 20 - 21	13,5	0,1273	- 20	9	0,0849
- 21 - 22	12,5	0,1179	- 21	22	0,2075
- 22 - 23	29,5	0,2783	- 22	35	0,3301
- 23 - 24	25	0,2358	- 23	64	0,6037
- 24 - 25	16	0,1509	- 24	91	0,8584
- 25 - 26	1,5	0,0141	- 25	105	0,9905
			- 26	106	1

$N_t = 106$

TABLEAUX XIII

ETUDE, PAR CONDUCTIMETRIE, DU BINAIRE KCl - D_2O

Dans les tableaux ci-dessous les résistances sont données en ohms.

(g représente le pourcentage pondéral en KCl)

g = 0,01

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
14,7	3658	8,1	4362	0,9	5434
14,2	3698	7,6	4416	0,7	5475
13,8	3643	7,1	4474	0,5	5519
13,3	3785	6,6	4538	0,3	5569
12,8	3833	6,2	4605	0	5615
12,3	3883	5,7	4674	- 0,2	5659
11,9	3927	5,2	4738	- 0,5	5706
11,4	3978	4,7	4807	- 0,7	5754
10,9	4030	4,3	4879	- 1	5804
10,4	4083	3,8	4956	- 1,2	5847
10	4137	3,3	5030	- 1,4	5897
9,5	4187	2,8	5107	- 1,7	5947
9	4244	2,3	5186	- 1,9	6005
8,5	4304	1,9	5265	- 2,2	6055
8,3	4329	1,4	5345	- 2,4	6099
				- 2,6	6156

g = 2,1

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
13,8	36,24	7,6	42,07	1,4	49,98
13,4	36,59	7,2	42,54	1	50,59
13	36,95	6,8	42,96	0,6	51,22
12,6	37,29	6,4	43,44	0,2	51,83
12,2	37,63	6	43,89	- 0,2	52,48
11,8	37,94	5,6	44,38	- 0,6	53,17
11,4	38,44	5,2	44,86	- 1	53,81
10,8	38,87	4,8	45,36	- 1,4	54,49
10,4	39,26	4,4	45,84	- 1,8	55,23
10	39,64	4	46,38	- 2,2	55,94
9,6	40,05	3,6	46,87	- 2,6	56,67
9,2	40,46	3	47,68	- 3	57,48
8,8	40,84	2,6	48,33	- 3,4	58,28
8,4	41,24	2,2	48,85	- 3,8	59,03
8	41,65	1,8	49,39		

g = 3,3

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
15,1	20,16	6,6	24,62	0,2	29,55
14,5	20,43	6,3	24,85	0	29,75
14,1	20,60	5,8	25,18	- 0,1	29,95
13,7	20,78	5,5	25,35	- 0,6	30,40
13,2	21,00	5,2	25,55	- 0,9	30,65
12,6	21,30	4,9	25,83	- 1,2	30,85
12,2	21,50	4,5	26,08	- 1,4	31,15
11,8	21,68	4,1	26,37	- 1,7	31,45
11	22,07	3,8	26,57	- 1,9	31,65
10,6	22,30	3,2	26,75	- 2,2	31,90
10	22,58	3,3	26,95	- 2,4	32,15
9,6	22,80	3	27,20	- 2,7	32,45
9,2	23,07	2,7	27,46	- 2,9	32,74
8,5	23,45	2,3	27,73	- 3,2	32,95
8,2	23,65	2,1	27,89	- 3,5	33,35
7,9	23,82	1,8	28,20	- 3,7	33,55
7,4	24,10	1,1	28,76	- 4,2	34,18
6,9	24,46	0,6	29,22		

g = 4,2

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
13,6	18,05	7,6	20,70	1,2	24,47
13,4	18,12	7,2	20,90	0,8	24,75
13	18,27	6,8	21,11	0,4	25,05
12,8	18,36	6,4	21,31	0	25,34
12,4	18,52	6	21,53	- 0,4	25,65
12	18,69	5,6	21,74	- 0,8	25,96
11,6	18,85	5,2	21,96	- 1	26,12
11,2	19,02	4,8	22,19	- 1,4	26,44
10,8	19,19	4,4	22,41	- 1,8	26,76
10,4	19,37	4	22,63	- 2,2	27,09
10	19,55	3,6	22,89	- 2,6	27,44
9,6	19,73	3,2	23,20	- 3	27,77
9,2	19,91	2,8	23,41	- 3,4	28,12
8,8	20,11	2,4	23,66	- 3,8	28,50
8,4	20,31	2	23,91	- 4,2	28,87
8	20,50	1,6	24,19		

g = 5,5

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
13.8	16,07	7,4	18,38	1	21,40
13,4	16,19	7	18,55	0,6	21,62
13	16,32	6,6	18,71	0,2	21,84
12,6	16.45	6,2	18,89	- 0,2	22,08
12,2	16,58	5,8	19,06	- 0,6	22,32
11.8	16.71	5,4	19,23	- 1	22,57
11,4	16,86	5	19,41	- 1,4	22,82
11	17,01	4,6	19,59	- 1,8	23,09
10,6	17,14	4,2	19,78	- 2,2	23,36
10,2	17.28	3,8	19,98	- 2,6	23,64
9,8	17,44	3,4	20,16	- 3	23,93
9,4	17.58	3	20,35	- 3,4	24,22
9	17,73	2,6	20,56	- 3,8	24,50
8,6	17.89	2,2	20,76	- 4,2	24,79
8,2	18,06	1,8	20,96	- 4,6	25,10
7,8	18,22	1,4	21,16	- 5	25,40

g = 6,3

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
14,8	10,90	6,8	13,09	- 0,2	15,75
14,4	11,00	6,4	13,20	- 0,6	15,97
13, 8	11,16	6	13,32	- 0,9	16,10
13,2	11,30	5,6	13,44	- 1,4	16,32
12,7	11,40	5,2	13,58	- 1,7	16,45
12,1	11,57	4,5	13,83	- 2,2	16,68
11,6	11,69	4,1	13,98	- 2,4	16,84
11,2	11,79	3,5	14,20	- 2,8	17,00
10,5	11,97	3,1	14,37	- 3,2	17,22
9,9	12,13	2,7	14,50	- 3,4	17,36
9,4	12,26	2,3	14,66	- 3,7	17,52
8,7	12,50	1,9	14,80	- 4,2	17,78
7,9	12,73	1,3	15,05	- 4,9	18,20
7,4	12,86	0,8	15,30	- 5,2	18,37
7,2	12,96	0,2	15,55	- 5,5	18,57

g = 9,2

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
15,2	7,44	4,3	9,43	- 1,7	11,11
14,8	7,49	4	9,53	- 1,9	11,19
14,3	7,56	3,6	9,62	- 2,2	11,27
13,4	7,69	3,1	9,75	- 2,4	11,36
12,7	7,80	2,8	9,82	- 2,7	11,43
12,1	7,90	2,6	9,89	- 2,9	11,53
11,4	8,02	2,3	9,95	- 3,3	11,66
11	8,10	1,9	10,04	- 3,6	11,74
10,2	8,24	1,6	10,14	- 3,8	11,84
9,7	8,32	1,3	10,21	- 4,2	11,97
8,9	8,47	1	10,31	- 4,4	12,06
8,4	8,55	0,6	10,42	- 4,7	12,15
7,9	8,66	0,3	10,50	- 4,9	12,24
7,4	8,76	- 0,1	10,63	- 5,2	12,35
6,7	8,93	- 0,4	10,70	- 5,4	12,45
5,9	9,09	- 0,6	10,79	- 5,6	12,55
5,4	9,20	- 0,9	10,87	- 5,9	12,65
5	9,29	- 1,2	10,95	- 6,1	12,75
4,6	9,37	- 1,4	11,03		

g = 10,9

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
13,8	7,803	8,2	8,705	2,4	9,863	- 2,8	11,155
13,4	7,859	7,8	8,780	2	9,952	- 3,2	11,258
13	7,917	7,4	8,850	1,6	10,037	- 3,6	11,368
12,6	7,979	7	8,927	1,2	10,144	- 4	11,485
12,2	8,042	6,6	9,000	0,8	10,237	-4,4	11,600
11,8	8,104	6,2	9,078	0,4	10,330	- 4,8	11,724
11,4	8,165	5,8	9,155	0	10,429	- 5,2	11,838
11	8,231	5,4	9,235	- 0,4	10,527	- 5,6	11,954
10,6	8,291	5	9,313	- 0,8	10,629	- 6	12,084
10,2	8,361	4,6	9,392	- 1,2	10,726	- 6,4	12,207
9,8	8,426	4,2	9,475	- 1,6	10,835	- 6,8	12,344
9,4	8,496	3,8	9,554	- 2	10,936	- 7,2	12,472
9	8,564	3,4	9,644	- 2,4	11,044	- 7,6	12,636
8,6	8,634	2,8	9,773				

g = 13,4

14,9	5,18	6,1	6,18	- 0,6	7,27	- 5,7	8,36
14,5	5,23	5,9	6,23	- 0,9	7,35	- 6	8,44
13,5	5,30	5,4	6,29	- 1,4	7,44	- 6,6	8,60
12,8	5,38	4,6	6,39	- 1,7	7,48	- 6,9	8,67
12,3	5,43	3,8	6,52	- 2,2	7,58	- 7,2	8,73
11,7	5,51	3,5	6,57	- 2,4	7,64	- 7,7	8,85
11,2	5,56	3,1	6,63	- 2,7	7,70	- 8,1	8,97
10,5	5,63	2,6	6,72	- 3	7,76	- 8,5	9,07
10	5,69	2	6,80	- 3,4	7,84	- 8,8	9,15
9,6	5,74	1,6	6,87	- 3,7	7,90	- 9,1	9,23
9,9	5,82	1,3	6,93	- 3,9	7,95	- 9,3	9,29
8,3	5,90	1	6,97	- 4,2	8,01	- 9,9	9,47
7,9	5,95	0,7	7,03	- 4,4	8,07	- 10,3	9,58
7,4	6,01	0,3	7,10	- 4,8	8,15	- 10,6	9,66
6,9	6,08	0	7,15	- 5,2	8,24	- 10,9	9,76
6,5	6,12	- 0,3	7,21	- 5,4	8,30	- 11,2	9,84

g = 15,6

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
13,8	4,57	6	5,38	0,3	6,19	- 6,9	7,34
12,2	4,71	5,6	5,42	0	6,14	- 7,4	7,45
11,2	4,81	5,1	5,47	- 0,4	6,20	- 7,9	7,55
10,5	4,87	4,9	5,50	- 1,2	6,30	- 8,2	7,61
10	4,92	4,5	5,56	- 1,9	6,42	- 8,7	7,69
9,8	4,95	4,2	5,59	- 2,2	6,47	- 9	7,78
9,2	5,01	3,8	5,64	- 2,9	6,59	- 9,8	7,96
8,7	5,07	3,2	5,72	- 3,4	6,66	- 10,2	8,04
8,2	5,12	2,8	5,76	- 4,1	6,78	- 10,6	8,14
7,8	5,16	2,6	5,79	- 4,7	6,88	- 10,8	8,21
7,7	5,18	2,1	5,85	- 5,2	6,99	- 11,2	8,30
7,2	5,24	1,8	5,89	- 5,8	7,10	- 11,6	8,40
6,6	5,30	1,3	5,96	- 6,5	7,25	- 12	8,50
6,3	5,34	0,8	6,03				

g = 16,8

14,2	4,39	5,1	5,24	- 1,2	6,04	- 7,7	7,15
13,4	4,46	4,9	5,27	- 1,7	6,11	- 8,2	7,25
12,9	4,49	4,3	5,32	- 1,9	6,15	- 8,7	7,36
12,7	4,51	3,8	5,38	- 2,2	6,18	- 9	7,41
12,2	4,55	3,4	5,45	- 2,4	6,22	- 9,3	7,46
11,7	4,59	3,1	5,47	- 2,7	6,26	- 9,5	7,51
11,2	4,64	2,8	5,50	- 3,2	6,33	- 9,8	7,56
10,7	4,69	2,6	5,54	- 3,4	6,38	- 10	7,62
10,1	4,73	2,3	5,57	- 3,7	6,42	- 10,3	7,69
9,7	4,78	1,8	5,63	- 3,9	6,46	- 10,6	7,75
9,9	4,85	1,6	5,66	- 4,4	6,54	- 10,8	7,82
8,7	4,87	1,1	5,72	- 4,9	6,63	- 11,3	7,94
8,2	4,92	0,8	5,76	- 5,2	6,67	- 11,6	7,99
7,7	4,98	0,6	5,79	- 5,4	6,72	- 11,9	8,05
7,2	5,02	0,3	5,83	- 5,9	6,81	- 12,1	8,11
6,7	5,07	- 0,1	5,90	- 6,1	6,85	- 12,4	8,16
6,2	5,13	- 0,7	5,97	- 6,6	6,96	- 12,6	8,24
5,6	5,18	- 0,9	6,00	- 7,4	7,10	- 12,9	8,30

g = 17,3

T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R	T(°C)	R
14	4,148	5,1	4,926	-1,8	5,770	-6,8	6,580
13,6	4,176	4,6	4,980	-2,2	5,830	-7,2	6,630
12,9	4,238	3,8	5,050	-2,5	5,887	-7,4	6,626
12,2	4,298	3,3	5,125	-2,9	5,936	-7,7	6,760
11,7	4,337	2,6	5,205	-3,2	5,973	-8,1	6,820
10,7	4,409	2,1	5,260	-3,8	6,076	-8,3	6,860
10,3	4,447	1,8	5,299	-4	6,113	-9	6,900
9,7	4,495	1,3	5,358	-4,4	6,175	-9,5	7,066
8,9	4,565	0,8	5,434	-4,7	6,215	-10,3	7,140
7,9	4,656	0,3	5,490	-4,9	6,260	-10,8	7,220
7,4	4,705	-0,1	5,550	-5,2	6,305	-11,6	7,328
6,9	4,756	-0,5	5,600	-5,6	6,388	-12,0	7,710
6,4	4,805	-0,9	5,658	-5,9	6,430	-13,3	7,880
5,6	4,876	- 1,4	5,730	-6,5	6,550		

TABLEAUX XIV

ETUDE, PAR REFRACTOMETRIE, DU BINAIRE KCl - D_2O

(g représente le pourcentage pondéral en KCl)

T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n
			g = 0				
14,5	1,328582	11,1	1,328705	7	1,328760	2,7	1,328729
14	1,328620	10,4	1,328721	6,3	1,328756	1,8	1,328709
13,3	1,328635	9,8	1,328737	5,6	1,328760	1,2	1,328709
12,5	1,328666	9	1,328737	4,9	1,328756	0,5	1,328694
11,9	1,328692	8,4	1,328748	4,2	1,328756	-0,2	1,328674
11,7	1,328694	7,7	1,328756	3,5	1,328744	-0,9	1,328659
			g = 1,1				
10,5	1,330168	6,9	1,330242	2,9	1,330226	-1	1,330135
10,2	1,330180	6,2	1,330246	1,6	1,330211	-1,7	1,330110
9,1	1,330207	5,4	1,330249	0,9	1,330200	-2,4	1,330094
8,5	1,330214	4,7	1,330246	-0,2	1,330172	-3,2	1,330053
8,2	1,330224	3,5	1,330246	-0,4	1,330148	-3,8	1,330030
			g = 2				
13,4	1,331609	7,5	1,331728	3,2	1,331767	-1	1,331724
12,8	1,331622	6,4	1,331737	2,7	1,331763	-1,9	1,331696
11,4	1,331663	6,1	1,331752	1,8	1,331766	-2,4	1,331683
10,4	1,331691	5,8	1,331748	1,1	1,331759	-2,8	1,331665
9,7	1,331726	5,3	1,331752	0,1	1,331755	-3,8	1,331650
8,5	1,331713	4,1	1,331763	-0,1	1,331739		
			g = 3				
13,5	1,333247	9	1,333461	3,9	1,333594	-1	1,333594
13,1	1,333262	8,3	1,333512	3,1	1,333601	-1,7	1,333590
12,4	1,333301	7,5	1,333512	2,3	1,333609	-2,2	1,333586
11,7	1,333344	6,8	1,333532	1,7	1,333609	-3	1,333563
11	1,333383	6,1	1,333555	0,8	1,333609	-3,7	1,333547
10,3	1,333418	5,4	1,333578	0,1	1,333613	-4,2	1,333539
9,6	1,333438	4,6	1,333586	-0,3	1,333609	-5	1,333520
			g = 6,8				
14,1	1,338707	8,9	1,339041	3,2	1,339281	-2,3	1,339364
13,7	1,338733	8,2	1,339087	2,4	1,339296	-3	1,339368
13	1,338794	7,5	1,339121	1,7	1,339311	-3,9	1,339395
12,4	1,338825	6,9	1,339148	0,9	1,339330	-4,5	1,339398
11,8	1,338870	6	1,339182	0,3	1,339330	-5,1	1,339395
11,1	1,338920	5,3	1,339212	-0,3	1,339357	-5,9	1,339402
10,4	1,338958	4,5	1,339235	-1	1,339364	-6,7	1,339395
9,5	1,338999	3,9	1,339258	-1,7	1,339364	-7,2	1,339398

T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n
			g = 8,1				
12,9	1,341015	8,2	1,341321	3,3	1,341572	-1,1	1,341726
12,2	1,341070	7,5	1,341367	3,1	1,341580	-1,7	1,341742
11,9	1,341095	7	1,341389	2,6	1,341602	-2,3	1,341756
11,5	1,341127	6,7	1,341408	1,9	1,341628	-3	1,341772
10,7	1,341173	6,3	1,341436	1,2	1,341647	-3,7	1,341787
10,1	1,341207	5,5	1,341466	0,5	1,341673	-4,2	1,341795
9,7	1,341232	5	1,341496	-0,1	1,341695	-4,6	1,341798
9	1,341275	4,1	1,341537	-0,5	1,341709	-5,2	1,341802
			g = 8,9				
14	1,342333	8,6	1,342713	3	1,343033	-2,5	1,343257
13,6	1,342360	8	1,342744	2,2	1,343071	-3,2	1,343272
13	1,342406	7,4	1,342786	1,4	1,343109	-4	1,343291
12,2	1,342470	6,6	1,342827	0,8	1,343128	-4,6	1,343302
11,4	1,342535	5,9	1,342877	0,2	1,343158	-5,5	1,343318
10,9	1,342561	5,1	1,342922	-0,6	1,343188	-6,1	1,343333
10,1	1,342622	4,5	1,342964	-1,1	1,343211	-7	1,343340
9,4	1,342668	3,8	1,342995	-1,8	1,343238	-7,5	1,343344
			g = 12,6				
13,3	1,348138	7,2	1,348667	1,7	1,348993	-3,2	1,349100
12,6	1,348205	6,4	1,348730	0,9	1,349026	-4,1	1,349037
11,8	1,348282	5,8	1,348771	0,2	1,349048	-4,8	1,349037
11,3	1,348330	5,3	1,348808	-0,4	1,349059	-5,6	1,349041
10,4	1,348397	4,3	1,348852	-1,1	1,349093	-6,3	1,349044
9,4	1,348449	3,5	1,348908	-1,8	1,349093	-7	1,349044
8,9	1,348512	2,8	1,348937	-2,7	1,349100	-7,8	1,349011
8,2	1,348593	2,1	1,348970				
			g = 14,8				
13,6	1,351259	6,7	1,351906	0,2	1,352394	-6,3	1,352755
13	1,351328	6	1,351954	-0,5	1,352442	-7,1	1,352787
12,2	1,351384	5,3	1,352013	-1,1	1,352474	-7,6	1,352809
11,5	1,351454	4,5	1,352076	-1,8	1,352524	-8,5	1,352854
10,7	1,351528	3,8	1,352131	-2,3	1,352549	-9,1	1,352898
10	1,351587	3	1,352194	-3,1	1,352586	-9,8	1,352906
9,2	1,351669	2,2	1,352261	-4	1,352636	-10,4	1,352932
8,5	1,351750	1,5	1,352309	-4,9	1,352690	-11	1,352957
7,8	1,351802	0,8	1,352350	-5,5	1,352715	-11,7	1,352987
			g = 17,1				
13,6	1,355045	8,3	1,355487	2	1,355745	-2,1	1,355855
13	1,355105	7,5	1,355530	1,4	1,355765	-2,8	1,355870
12,3	1,355162	6,8	1,355565	0,8	1,355780	-3,5	1,355880
11,8	1,355225	6	1,355595	0	1,355790	-4,2	1,355900
11	1,355290	5,3	1,355630	-0,2	1,355820	-5	1,355907
10,3	1,355342	4,3	1,355670	-0,8	1,355830	-5,6	1,355920
9,7	1,355400	3,2	1,355707	-1,5	1,355842	-6,2	1,355930
9	1,355450	2,7	1,355725				

T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n
			g = 0				
21,5	1,328062	19,4	1,328187	16,6	1,328343	14	1,328471
21,2	1,328081	18,7	1,328226	16	1,328374	13,2	1,328491
20,5	1,328124	18	1,328276	15,3	1,328409	12,5	1,328510
19,7	1,328171	17,3	1,328315	14,7	1,328432	11,9	1,328530
			g = 1,3				
21,5	1,329703	18,9	1,329899	16,3	1,330052	14,2	1,330148
21	1,329739	18,3	1,329944	15,4	1,330095	13,5	1,330187
20,7	1,329762	17,6	1,329981	15	1,330117	12,7	1,330214
20,4	1,329785	17	1,330014	14,5	1,330137	12	1,330248
19,6	1,329848						
			g = 3				
21,2	1,332618	18,2	1,332853	15,7	1,333015	13	1,333169
20,5	1,332674	17,7	1,332888	15	1,333068	12,3	1,333205
19,9	1,332718	17,3	1,332917	14,5	1,333091	11,5	1,333239
19,3	1,332771	16,5	1,332968	14,1	1,333118	10,9	1,333280
18,8	1,332806						

TABLEAUX XV

ETUDE, PAR CONDUCTIMETRIE, DU BINAIRE KCl - D_2O

VALEURS DE L'ENERGIE D'ACTIVATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES SOLUTIONS DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS

Intervalle de température (°C)		E (e.V)
g = 0, 01		
14, 7	11, 1	0, 182
11, 1	7, 8	0, 185
7, 8	4	0, 201
4	1, 3	0, 211
1, 3	-2, 6	0, 212
g = 2, 1		
13, 8	11	0, 163
11	7, 9	0, 165
7, 9	5, 7	0, 175
5, 7	2, 9	0, 187
2, 9	0, 5	0, 183
0, 5	-2, 2	0, 196
-2, 2	-3, 8	0, 218
g = 3, 3		
15, 1	11	0, 156
11	8, 2	0, 170
8, 2	5, 3	0, 178
5, 3	1, 7	0, 188
1, 7	-1, 4	0, 200
-1, 4	-4, 2	0, 211

Intervalle de température (°C)		E (e.V)
g = 4, 2		
13, 6	10, 7	0, 155
10, 7	7, 9	0, 163
7, 9	4, 7	0, 167
4, 7	2	0, 181
2	-1, 5	0, 184
-1, 5	-4, 2	0, 201
g = 5, 5		
13, 8	11	0, 133
11	7, 4	0. 147
7, 4	4	0, 161
4	0, 2	0, 157
0, 2	-2, 5	0, 176
-2, 5	-5	0, 187
g = 6, 3		
14, 8	11	0, 150
11	7, 6	0, 157
7, 6	3, 8	0, 164
3, 8	0	0, 181
0	-2, 9	0, 189
-2, 9	-5, 5	0, 206

Intervalle de température (°C)		E (e.V)
g = 9,2		
15,2	9,3	0,149
9,3	5,2	0,156
5,2	1,7	0,170
1,7	-1,7	0,178
-1,7	-4,7	0,186
-4,7	-6,1	0,206
g = 10,9		
13,8	10,9	0,134
10,9	7,7	0,137
7,7	4	0,144
4	1,4	0,146
1,4	-2,1	0,150
-2,1	-6,2	0,160
-6,2	-7,6	0,181
g = 13,4		
14,9	10,7	0,133
10,7	6,8	0,145
6,8	3	0,150
3	-0,9	0,161
-0,9	-4,2	0,170
-4,2	-8,1	0,183
-8,1	-11,2	0,187

Intervalle de température (°C)		E (e.V)
g = 15,6		
13,8	10,7	0,138
10,7	5,7	0,145
5,7	1,8	0,148
1,8	-1,8	0,144
-1,8	-5,5	0,162
-5,5	-9,1	0,167
-9,1	-12	0,182
g = 16,8		
14,2	10,9	0,128
10,9	5,5	0,131
5,5	2,2	0,141
2,2	-1,2	0,145
-1,2	-4,5	0,155
-4,5	-9,6	0,166
-9,6	-12,9	0,179
g = 17,3		
14	10	0,129
10	4,5	0,135
4,5	0,9	0,145
0,9	-3,4	0,155
-3,4	-7,1	0,168
-7,1	-13,2	0,172

TABLEAU XVI

ETUDE, PAR CONDUCTIMETRIE, DU BINAIRE KCl - D_2O

VALEURS DES DISCONTINUITES DE L'ENERGIE D'ACTIVATION OBSERVEES POUR DES SOLUTIONS DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS

g	ΔE (e. V)					
0, 01	0, 003	0, 016	0, 010	0, 001		
2, 1	0, 002	0, 010	0, 012	-0, 004	0, 013	0, 022
3, 3	0, 014	0, 008	0, 010	0, 012	0, 011	
4, 2	0, 008	0, 004	0, 014	0, 003	0, 017	
5, 5	0, 014	0, 014	-0, 004	0, 019	0, 011	
6, 3	0, 007	0, 007	0, 017	0, 008	0, 017	
9, 2	0, 007	0, 014	0, 008	0, 008	0, 020	
10, 9	0, 003	0, 007	0, 002	0, 004	0, 010	0, 021
13, 4	0, 012	0, 005	0, 011	0, 009	0, 013	0, 004
15, 6	0, 007	0, 003	-0, 004	0, 018	0, 005	0, 015

DEPOUILLEMENT STATISTIQUE

Intervalles de valeurs de ΔE (e. V)		ΔN	P
-0, 006	-0, 002	3	0, 0566
-0, 002	0, 002	2	0, 0377
0, 002	0, 006	10	0, 1886
0, 006	0, 010	13	0, 2452
0, 010	0, 014	12. 5	0, 2358
0, 014	0, 020	10	0, 1886
0, 020	0, 024	2, 5	0, 0471

$N_t = 53$

VU et APPROUVE

PAU, le 10 JUILLET 1970

LE DOYEN de la FACULTE DES SCIENCES

J. DESCHAMPS

VU et PERMIS D'IMPRIMER

BORDEAUX, le 16 JUILLET 1970

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE DE BORDEAUX

J. BABIN